

**Müonium,
ein Pseudo-Wasserstoffisotop,
in den
Alkalihalogeniden**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der
Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Hanspeter Baumeler
aus Luzern

Begutachtet von
Prof. Dr. W. Kündig

Zürich 1987



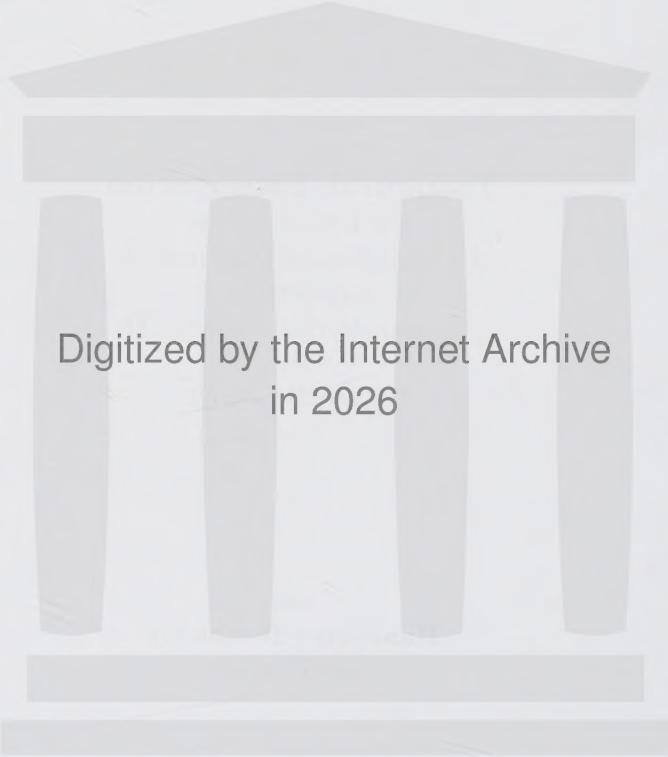
**Müonium,
ein Pseudo-Wasserstoffisotop,
in den
Alkalihalogeniden**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der
Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
Hanspeter Baumeler
aus Luzern

Begutachtet von
Prof. Dr. W. Kündig

Zürich 1987



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Diese Arbeit ist meinem Vater,
der mir mein Studium ermöglichte,
gewidmet.

1 Einleitung

Müonen ($\mu^\pm$) sind Elementarteilchen und gehören wie die Elektronen zur Familie der Leptonen. Sie unterscheiden sich von Elektronen durch ihre Masse und ihre Lebensdauer ($\tau_\mu = 2.19709(5)\mu\text{s}$). Die Müonmasse beträgt 207 Elektronmassen beziehungsweise $1/9$ der Protonmasse. Das Müon trägt die negative, das Antimüon die positive Elementarladung. Diese kurze Beschreibung zeigt, dass man Müonen zu recht auch als *schwere Elektronen* bezeichnen kann.

Positiv geladene Müonen können wie Protonen ein Elektron an sich binden. Diesen gebundenen Zustand nennt man **Müonium**. Müonium hat die gleiche elektronische Struktur wie Wasserstoff. Die chemischen Eigenschaften von Müonium und Wasserstoff sind identisch.

Müonium und Wasserstoff eignen sich, um als mikroskopische Sonden zur Untersuchung von Festkörpern eingesetzt zu werden. Es ist zu erwarten, dass sich Müonium und Wasserstoff auf Grund der Massendifferenz in Festkörpern verschieden verhalten werden. Dieser Isotopieeffekt wird uns Informationen über die physikalischen Eigenschaften der zu untersuchenden Festkörper liefern.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, nicht nur die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Kristalle, sondern auch das Verhalten von Müonium besser zu verstehen. Müonium kann mit der Technik der *Müon-Spin-Rotation* (μSR) beobachtet werden. Die μSR -Technik ist eine Experimentiermethode, die in den letzten Jahren intensiv weiterentwickelt wurde. Sie beruht auf der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung des Müonspins in einem Magnetfeld. Nicht nur auf dem Gebiet der Festkörperphysik, sondern auch in der Chemie führte sie zu wichtigen neuen Erkenntnissen.

Auf dem Gebiet der Festkörperphysik wurden mit der μSR -Technik zuerst *magnetische* Kristalle untersucht. Als Sonde diente dabei das ungebundene Müon. *Müonium* konnte bis 1983 nur zur Un-

tersuchung von Halbleitern und Isolatoren, die praktisch keine magnetischen Kernmomente ($< 1\%$) enthalten, herangezogen werden. Die Wechselwirkung zwischen den Müonium-Atomen und den benachbarten Kernspins (die sogenannte Superhyperfein-Wechselwirkung) verhinderte die Beobachtung von Müonium in Festkörpern mit magnetischen Kernmomenten. Mit einem starken, senkrecht zum Müonspin angelegten Magnetfeld (~ 1 Tesla) gelingt es, die störenden Effekte der Superhyperfein-Wechselwirkung (SHF) zu unterdrücken und Müonium auch in Festkörpern, die magnetische Kernmomente enthalten, zu beobachten. Neue Erkenntnisse über das Verhalten von Müonium und über die untersuchten Kristalle können so gewonnen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche **Alkalihalogenide** mit der μ SR-Technik untersucht. Müonium und der freie Müonzustand konnten in *allen* Proben beobachtet werden.

Nach einer Einführung in die μ SR-Technik und in die Physik des Müonium-Atoms, wo wir besonders den Einfluss der SHF-Wechselwirkung behandeln wollen, wird in den Kapiteln 4 und 5 die neuentwickelte Apparatur vorgestellt.

In den Kapiteln 7 bis 10 werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Speziell untersucht wurden die Hyperfein- und Superhyperfein-Wechselwirkung, die Müonium-Diffusion und Übergänge zwischen verschiedenen Müon- und Müonium-Zuständen. Die Hyperfeinkopplungskonstante wurde mit der neu konstruierten Apparatur für alle Proben sehr genau bestimmt. Besonders interessant ist eine dabei gefundene systematische Abhängigkeit von der Gitterkonstante. Alle gemessenen Hyperfeinkonstanten unterscheiden sich vom Vakuumwert nur sehr wenig ($\sim 1\%$). Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkonstanten kann mit der Phononwechselwirkung erklärt werden.

Der Aufenthaltsort von Müonium konnte für die Kristalle der NaCl-Struktur bestimmt werden. Müonium befindet sich in diesen Kristallen am Zwischengitterplatz. Für Müonium in KCl gelang

es, die Größenordnung der SHF-Parameter der benachbarten Cl-Kerne zu bestimmen. Die Diffusion von Müonium in KCl wurde für mehrere Temperaturen gemessen. Es zeigt sich, dass Müonium (Mu) in KCl selbst bei 15 K diffundiert. Die Höhe V_0 der Potentialbarriere zwischen den Zwischengitterplätzen konnte ermittelt werden ($V_0 = 415$ meV). Wir finden, dass Müonium diese Potentialbarriere sowohl *durchtunneln* als auch thermisch angeregt überspringen kann. Die aus dem Potential hergeleitete Vibrationsfrequenz von Müonium am Zwischengitterplatz (in KCl) beträgt $4.2 \cdot 10^{13}$ Hz.

In KBr konnten *zwei* Müonium-Zustände (Mu^I und Mu^{II}), die sich in ihrer Hyperfeinfrequenz um 2% unterscheiden, beobachtet werden. Ein thermisch angeregter Übergang ($Mu^I \rightarrow Mu^{II}$) wurde nachgewiesen.

In einigen Proben wurde die Bildung von Müonium ($\mu^+ \rightarrow Mu$) und der Müonium-Übergang ($Mu \rightarrow \mu^+$), dessen Endzustand ein diamagnetischer ist, als Funktion der Temperatur untersucht. Es zeigt sich, dass die Temperaturabhängigkeit dieser Übergänge für die einzelnen Alkalihalogenidkristalle sehr verschieden ist.

Die Ergebnisse der μ SR-Experimente wurden mit untersuchten Wasserstoff-Zuständen verglichen [12]. Die in der Hyperfein- und SHF-Wechselwirkung, sowie in der Vibrationsfrequenz und in der Diffusionsrate beobachteten Isotopieeffekte können mit dem gefundenen Zwischengitterpotential *quantitativ* erklärt werden.

2 Einführung in die μ SR-Technik

In einem kurzen Überblick soll in diesem Kapitel das Prinzip der Müon-Spin-Rotation Technik dargestellt werden. Detaillierte Beschreibungen findet man in Übersichtsartikeln [37,38].

In erster Linie ist für uns die Produktion eines spinpolarisierten Müonen-Strahls, wie wir ihn für unsere Experimente gebrauchen,

von Interesse.

Müonen entstehen durch den schwachen Zerfall der Pionen nach dem Schema:

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$$

$$\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$$

Die Masse des Müons beträgt 207 Elektronmassen oder $1/9$ der Protonmasse, ihr Spin $\hbar/2$. Diese kurze Beschreibung zeigt, dass man sie zu recht auch leichtes Proton oder schweres Elektron nennen kann.

Die Pionen ihrerseits entstehen über die bekannten, elementaren Reaktionen, bei denen ein Protonenstrahl von minimal 180 MeV-Proton-Energie auf ein Target (z.B: Be) gelenkt wird.

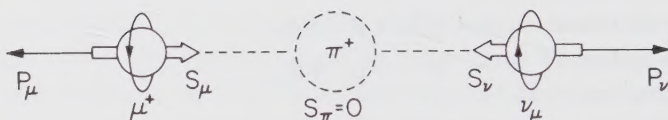
$$p + p \rightarrow \pi^+ + p + n$$

$$p + n \rightarrow \pi^+ + n + n$$

$$p + n \rightarrow \pi^- + p + p$$

Es gibt zwei verschiedene Prozesse, um spinpolarisierte Müonen zu erhalten:

Im Be-Target gestoppte Pionen emittieren die positiven Müonen mit einer 100%-igen Spinpolarisation antiparallel zur Impulsrichtung. Beim π -Zerfall handelt es sich um einen Zweiteilchenzerfall, was mit sich bringt, dass die beiden Teilchen (μ^+ , ν_μ) in entgegengesetzter Richtung emittiert werden müssen. Dabei hat das Müon eine kinetische Energie von 4.1 MeV und einen Impuls von 29 MeV/c. Da das Pion keinen Spin und das Müon-Neutrino eine negative Helizität besitzen, muss das Müon, um den Drehimpuls des Systems zu erhalten, notwendigerweise auch eine negative Helizität aufweisen. Bild 1 illustriert diesen Prozess. Der kleine Müonimpuls des 100%-ig spinpolarisierten Strahls gewährleistet nur eine kleine Eindringtiefe der Müonen in den zu untersuchenden Kristall. Dieser Strahl eignet sich deshalb besonders zur Untersuchung von dünnen Schichten. Nach



Figur 1: Der Pionzerfall im Schwerpunktsystem des Pions. Um den Drehimpuls des Systems zu erhalten, erfordert die negative Helizität der Müon-Neutrini eine negative Helizität der Arizona-Müonen.

dem Namen der Erfindergruppe, wird er oft auch 'Arizona-Strahl' genannt.

Im zweiten möglichen Prozess zur Erzeugung eines spinpolarisierten μ -Strahls verlassen die Pionen das Be-Target und zerfallen, von einem supraleitenden Solenoiden geführt, im Flug. Da Pionen eine mittlere Lebensdauer von $\tau_{\pi} = 26 \text{ ns}$ haben, muss dieser Müonen-Kanal etwa 8 m lang sein. Die relativistische Rechnung zeigt, dass die Müonen beim π -Zerfall unter einem kegelförmigen Raumwinkel in der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung des Pions emittiert werden. Den maximalen Impuls besitzen die in exakter Vorwärtsrichtung emittierten Müonen. Diese sind 100%-ig antiparallel zur Flugrichtung polarisiert. Müonen, die in Rückwärtsrichtung emittiert werden, haben minimalen Impuls und sind 100%-ig in der Flugrichtung polarisiert. Mit Ablenkmagneten können die Müonen nach ihrem Impuls und somit nach der Polarisation separiert werden. Da bei der Impulsselektion ein endlicher Impulsbereich gewählt werden muss, hat man schliesslich einen etwa 80% polarisierten Strahl zur Verfügung. Ein solcher Strahl wurde für die Experimente der vorliegenden Arbeit ausgenutzt.

Müonen sind instabile Teilchen und zerfallen mit einer Lebensdauer von $\tau_{\mu} = 2.2 \mu\text{s}$ nach dem Schema:

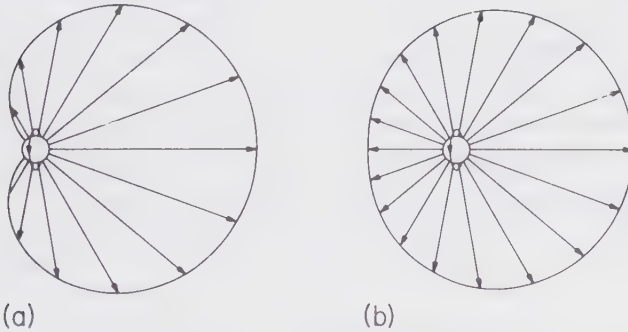
$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_{\mu}$$

$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu$$

Die kinetische Energie des Positrons (Elektrons) liegt zwischen 0 bis 52.3 MeV. Beim μ -Zerfall verrät uns das Müon seine momentane Spinrichtung dank der anisotropen Emission des Positrons oder Elektrons. Die Zerfalls-Positronen und Zerfalls-Elektronen werden vorzugsweise entlang der Müonspinachse emittiert. Die winkelabhängige Emissionswahrscheinlichkeit ist eine Folge der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung und wird mit Funktion (1) beschrieben.

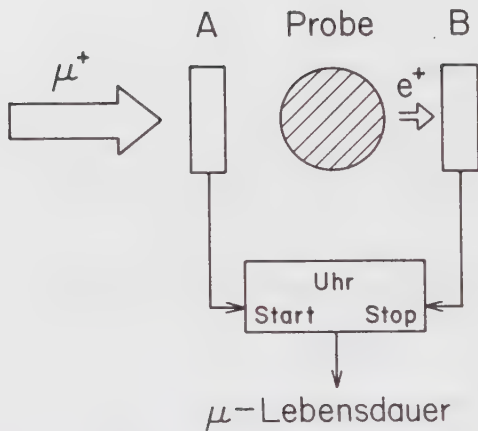
$$W(\theta) = 1 + a_0 \cos \theta \quad (1)$$

θ ist der Winkel zwischen der Richtung des μ -Spins und der Richtung der Positron- oder Elektron-Emission. Detektiert man nur die Positronen oder Elektronen der maximalen kinetischen Energie, so ist der Vorfaktor $a_0 = 1$. Registriert man, wie zum Beispiel in unseren Experimenten, die Positronen aller Energien, so wird der gemittelte Faktor $a_0 = 1/3$. Die Winkelverteilung für beide Fälle zeigt Bild 2.



Figur 2: Die Winkelverteilung der anisotropen Emission der Positronen oder Elektronen beim Müon-Zerfall. Die Emissionswahrscheinlichkeit a) gilt für Positronen der maximalen kinetischen Energie, b) zeigt die gemittelte Winkelverteilung der Positronen aller möglichen Energien.

Dank der Anisotropie des μ -Zerfalls und der Möglichkeit, Müonen



Figur 3: Schematische Darstellung der μ SR-Apparatur. Zähler 'A' detektiert das in die Probe eindringende Müon, Zähler 'B' das Zerfallspositron. Eine Uhr misst die Lebensdauer der einzelnen Müonen in der Probe. Es muss sichergestellt werden, dass sich in der Probe gleichzeitig höchstens *ein* Müon befindet.

spinpolarisiert in die Proben zu implantieren, kann die zeitliche Entwicklung des μ -Spins beobachtet werden. Mit dem Zähler A (Bild 3) wird das in die Probe eindringende Müon, mit dem Zähler B sein Zerfallspositron detektiert. Die Zahl dN der detektierten Müonen mit einer Lebensdauer zwischen t und $t + dt$ ist, wenn man total N_0 Zerfälle untersucht, wie für jeden anderen radioaktiven Zerfall, durch die Exponentialfunktion und die Lebensdauer τ_μ gegeben.

$$\frac{dN}{dt}(t) = N_0 e^{-t/\tau_\mu} \quad (2)$$

Wird senkrecht zur Spinrichtung des in der Probe gestoppten Müons ein Magnetfeld B angelegt, so präzessiert das Müon und die ganze Winkelverteilung der e^+ -Emission mit der Larmorfrequenz ω_μ .

$$\omega_\mu = \frac{g_\mu \mu_B^\mu B}{\hbar}$$

Diese Oszillation wird der mit Gleichung (2) beschriebenen Zerfalls-

rate überlagert:

$$\frac{dN}{dt}(\phi, t) = N_0 e^{-t/\tau_\mu} \cdot [1 + P \cdot f(t) \cos(\omega_\mu t + \phi)] \quad (3)$$

ϕ ist eine Phase, die durch die Anfangsspinrichtung des Müons und die Anordnung der Detektoren gegeben ist. $f(t)$ ist die Depolarisierungs- oder Relaxationsfunktion. Sie wird meistens mit der Exponentialfunktion $e^{-\lambda t}$ oder mit der Gaussfunktion $e^{-\sigma^2 t^2}$ beschrieben. Da die Lebensdauer jedes einzelnen Müons gemessen wird, kann ein Zeitspektrum wie in Bild 9 aufgenommen werden. Mit der Analyse dieses Spektrums können die Amplitude oder Polarisation P , die Relaxationrate λ oder σ und die Präzessionsfrequenz ω_μ bestimmt werden. Diese Grössen informieren uns, wie wir noch sehen werden, über innere physikalische Eigenschaften des Kristalls.

3 Theorie des Müonium-Atoms

3.1 Das freie Müonium-Atom

Nachdem wir die zeitliche Entwicklung der Spinpolarisation freier Müonen im transversalen Magnetfeld kennengelernt haben, konzentrieren wir uns auf die Polarisation der in Müonium (Mu) gebundenen Müonen.

Der Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{Mu}$ von Mu in Vakuum wird durch die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung (HF) und die Zeeman-Energien des Müons und des Elektrons gebildet.

$$\mathcal{H}_{Mu} = A \vec{I} \cdot \vec{S} - g_e \mu_B^\epsilon \vec{S} \cdot \vec{B} - g_\mu \mu_B^\mu \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (4)$$

$\vec{I}$ und $\vec{S}$ sind die Spinoperatoren des Müons und des Elektrons in Einheiten von $\hbar$, A ist die Hyperfeinkopplungskonstante und $\vec{B}$ das externe Magnetfeld. Die g-Faktoren des Elektrons und des Müons sind etwa gleich.



$$\begin{aligned}
g_e &= g_{e'}(1 - \frac{\alpha^2}{3}) & g_{e'} &= -2 \times 1.0011596521(3) \\
g_\mu &= g_{\mu'}(1 - \frac{\alpha^2}{3}) & g_{\mu'} &= 2 \times 1.001165924(9) \\
\mu_B^e &= e\hbar/(2m_e) & &= 9.27408 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \\
\mu_B^\mu &= e\hbar/(2m_\mu) & &= 4.48524 \cdot 10^{-26} \text{ J/T}
\end{aligned}$$

$g_{e',\mu'}$ sind die g-Faktoren der freien Teilchen, $g_{e,\mu}$ jene des gebundenen Zustandes, und α ist die Feinstrukturkonstante. Das magnetische Dipolmoment (μ_B^μ) des Müons ist 207 mal kleiner als das Dipolmoment (μ_B^e) des Elektrons. Die HF-Konstante A ist proportional zur Elektronenspindichte am Müon (Kern)-Ort. Für Mu in Vakuum ist $\psi_e(\vec{r})$, von Korrekturen der reduzierten Masse abgesehen, die 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffatoms.

$$A = \hbar \omega_0 = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B^e g_\mu \mu_B^\mu |\psi_e(0)|^2 \quad (5)$$

Der Vakuumwert der HF-Frequenz ($\nu_0 = A/h$) ist für Müonium 4463.302 MHz und für Wasserstoff 1420.406 MHz. Die HF-Konstante von Mu in den Alkalihalogeniden weicht bis zu 2% vom Vakuumwert ab und hat einen für die Probe spezifischen Wert. In Si und Ge ist A um etwa 50% reduziert [42]. Die durch den Isotopieeffekt bedingte Verschiebung der HF-Frequenz wird in Kapitel 7.3 und die Temperaturabhängigkeit in Kapitel 7.5 besprochen.

Das Eigenwertproblem des Hamilton-Operators $\mathcal{H}_{Mu}$ führt zu den Energie-Eigenwerten E_i und den Eigenfunktionen $|\varphi_i\rangle$. Als Basis benutzen wir die Produkte der Spineigenfunktionen des freien Müons $|\mu\rangle = |\pm\rangle$ und freien Elektrons $|e\rangle = |\pm\rangle$ im externen Magnetfeld.

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{jk} a_{jk} |\mu\rangle_j |e\rangle_k$$

$$\begin{aligned}
|\varphi_1\rangle &= |++\rangle \\
|\varphi_2\rangle &= \sin \alpha |+-\rangle + \cos \alpha |--\rangle \\
|\varphi_3\rangle &= |--\rangle \\
|\varphi_4\rangle &= \cos \alpha |+-\rangle - \sin \alpha |--\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{\hbar}{2} \left[\frac{\omega_0}{2} + (\omega_e - \omega_\mu) \right] \\
E_2 &= \frac{\hbar}{2} \left[-\frac{\omega_0}{2} + \sqrt{\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2} \right] \\
E_3 &= \frac{\hbar}{2} \left[\frac{\omega_0}{2} - (\omega_e - \omega_\mu) \right] \\
E_4 &= \frac{\hbar}{2} \left[-\frac{\omega_0}{2} - \sqrt{\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2} \right]
\end{aligned}$$

α ist definiert durch:

$$\tan(2\alpha) = \frac{\omega_0}{\omega_e + \omega_\mu} \quad (6)$$

ω_e und ω_μ sind die Larmorpräzessionsfrequenzen des freien Elektrons und freien Müons im externen Magnetfeld B.

$$\vec{\omega}_e = -g_e \mu_B^e \vec{B} / \hbar = 2\pi \, 28.02421 \, GHz / T \times \vec{B}$$

$$\vec{\omega}_\mu = g_\mu \mu_B^\mu \vec{B} / \hbar = 2\pi \, 0.13553 \, GHz / T \times \vec{B}$$

Eine oft gebräuchliche und in einem späteren Kapitel benutzte Form für α ist:

$$\sin^2 \alpha = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\sqrt{(1+x^2)}} \right) \quad (7)$$

mit

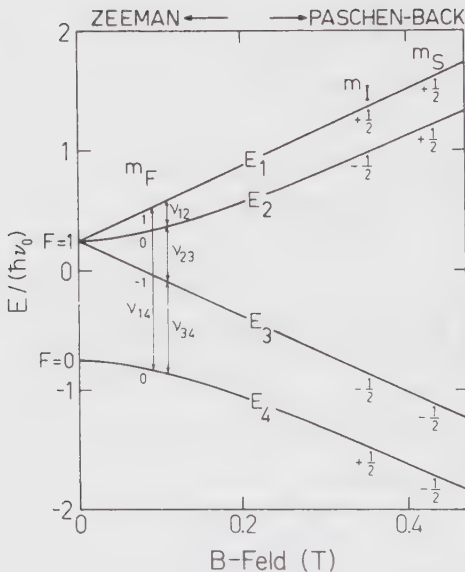
$$x = -\frac{\omega_e + \omega_\mu}{\omega_0}$$

In Figur 4 ist das Breit-Rabi Diagramm von Mu in Vakuum dargestellt. In einem Magnetfeld senkrecht zur Anfangspolarisation $P_x(0)$ der Müonen können die Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ beobachtet werden. Die davon abgeleitete, zeitabhängige Müon Polarisation für B parallel zu z ist:

$$P_\mu(t) = P_\mu^x(t) + i P_\mu^y(t) = \frac{1}{2} \cos^2 \alpha (e^{i\omega_{12}t} + e^{i\omega_{43}t}) + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha (e^{i\omega_{14}t} + e^{i\omega_{23}t}) \quad (8)$$

und es gilt:

$$\omega_{ij} = (E_i - E_j) / \hbar$$



Figur 4: Das Breit-Rabi-Diagramm von Mu in Vakuum. ν_{12} und ν_{34} sind die im Hochfeld beobachteten Übergangsfrequenzen der hier vorgestellten Experimente.

In der komplexen Schreibweise entspricht der Realteil der x -, der Imaginärteil der y -Komponente der Polarisation. Das externe Magnetfeld hat in dieser Notation die z Richtung. Für hohe Felder geht α gegen null (Gleichung 6). Aus Funktion (8) geht somit hervor, dass in dem für uns wichtigen Fall der Hochfeldnäherung nur die beiden Frequenzen ω_{12} und ω_{34} beobachtet werden können.

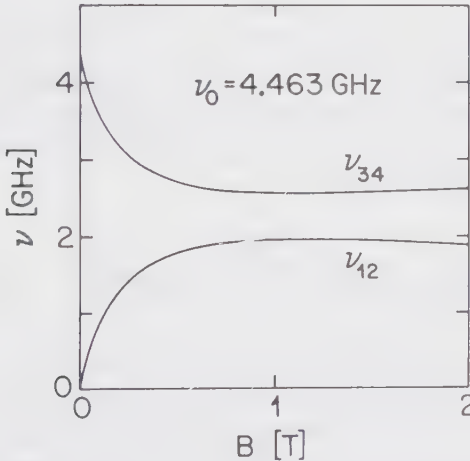
Anfänglich konnten mit der μ SR Technik nur die Übergänge ν_{12} und ν_{23} bei kleinen Feldern beobachtet werden. Später wurde eine Apparatur hoher Zeitauflösung gebaut, um den Übergang ν_{24} im Nullfeld direkt beobachten zu können [3]. Der dritte Schritt war die Konstruktion einer Apparatur hoher Zeitauflösung, um die Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} bei hohen Feldern messen zu können. Erst diese Apparatur ermöglichte es, die in der vorliegenden Ar-

beit zusammengefassten Untersuchungen an den Alkalihalogeniden durchzuführen. Die Feldabhängigkeit der Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} lässt sich wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}\omega_{12} &= \frac{1}{2}[\omega_0 + \omega_e - \omega_\mu - \sqrt{\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2}] \\ \omega_{34} &= \frac{1}{2}[\omega_0 - \omega_e + \omega_\mu + \sqrt{\omega_0^2 + (\omega_e + \omega_\mu)^2}]\end{aligned}\quad (9)$$

Figur 5 zeigt die Frequenzen ν_{12} und ν_{34} von Mu in Vakuum als Funktion des externen Magnetfeldes B. Bei kleinen Feldern sind die Frequenzen auf Feldinhomogenitäten empfindlich. Beim magischen Feld $((\partial\nu_{12,34}/\partial B) = 0)$ haben beide Frequenzen ein sehr flaches Minimum oder Maximum und sind daher auf Feldinhomogenitäten sehr insensitive. Für Müonium in Vakuum ist das magische Feld $B=1.13$ Tesla. Die bei diesem Feld beobachteten Frequenzen sind $\nu_{12} = 1.923$ GHz und $\nu_{34} = 2.541$ GHz.

Den drei Feldbereichen und den drei oben erwähnten Apparaturen



Figur 5: Die Feldabhängigen Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} für Mu in Vakuum.

entsprechend kann man die HF-Frequenz ν_0 auf drei Arten aus den gemessenen Übergangsfrequenzen bestimmen:

1. Tieffeld-Messung ($B \simeq 50 \text{ mT}$)

Bei kleinen Feldern wird ν_0 aus den Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{23} bestimmt:

$$\nu_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{(\nu_{12} + \nu_{23} + 2\nu_\mu)^2}{(\nu_{23} - \nu_{12})} - (\nu_{23} - \nu_{12}) \right]$$

Dabei ist $\nu_\mu = 135.538 \text{ MHz/T} \times B$ die Präzessionsfrequenz des freien Müons im Magnetfeld B .

2. Nullfeld-Messung ($B=0$)

Beim Nullfeld entspricht die gemessene Übergangsfrequenz der HF-Frequenz ν_0 [3].

3. Hochfeld-Messung ($B \simeq 1 \text{ T}$)

Bei hohen Feldern werden die Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} beobachtet. ν_0 ist die Summe der beiden Frequenzen (Vergleiche Gleichung (9)).

$$\nu_0 = \nu_{12} + \nu_{34}$$

In den Alkalihalogeniden kann die durch die Kern-HF-Wechselwirkung erzeugte, sehr starke Relaxation der Müonspinpolarisation nur durch ein hohes externes Magnetfeld unterdrückt werden. Für die hier dargestellten Experimente konnte deshalb nur die dritte Messmethode angewandt werden.

3.2 Die Kern-Hyperfein-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente einer Probe mit der Spindichte und dem Dipolmoment des ungepaarten Elektrons eines Müonium- (oder H-) Zentrums wird Superhyperfein (SHF) oder Kern-Hyperfein (NHF) Wechselwirkung genannt. Silizium-, Germanium- und Diamantkristalle enthalten nur wenig Kerne mit magnetischen Momenten. Die Müoniumzustände können in solchen Proben wie im obigen Kapitel beschrieben beobachtet werden. In den Alkalihalogeniden haben alle Kerne magnetische Momente. Die

Energieniveaus des Mu- (oder H-) Atoms werden durch die SHF-Wechselwirkung aufgespalten. Die daraus resultierende, starke Linienverbreiterung verunmöglicht die Beobachtung der Müon-Präzessionsfrequenzen in diesen Verbindungen. Mit einem genügend hohen, zum Müonspin transversal angelegten Magnetfeld kann die Linienverbreiterung unterdrückt werden. Man beobachtet für jeden Mu-Zustand die zwei Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} . Um die von der SHF-Wechselwirkung erzeugte Linienverbreiterung abzuschätzen, betrachten wir ein Mu-Atom, das von n Nachbaratomen mit dem Kernspin $\vec{J}$ umgeben ist. Wir vernachlässigen Effekte des elektrischen Quadrupolmomentes und der dipolaren Wechselwirkung zwischen dem Müonspin und dem Spin der Nachbarkerne. Die Mu-Präzessionsfrequenzen werden in $(2nJ+1)$ Linien aufgespalten. Die Zahl dieser verschobenen Linien ist viel grösser, wenn man höhere Ordnungen der Störungsrechnung und die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung berücksichtigt. Da die angewandte Technik der vorliegenden Arbeit die Auflösung der SHF-Struktur ohnehin nicht ermöglicht, sind wir nur an der Linienbreite, die durch diese Effekte kaum beeinflusst wird, interessiert.

Um die SHF-Wechselwirkung zu berücksichtigen, muss der Hamilton-Operator (4) des freien Müonium-Atoms mit einem Term $\mathcal{H}_{SHF}$ erweitert werden, der für achsiale Symmetrie die folgende Form hat:

$$\mathcal{H}_{SHF} = \sum_i [(a_i - b_i) \vec{S} \cdot \vec{J}_i + 3b_i S_i J_i - g_i \mu_k \vec{J}_i \cdot \vec{B}]$$

$$a_i = \frac{2}{3} \mu_0 g_i \mu_k g_e \mu_B |\psi_e(\vec{r}_i)|^2$$

$\vec{S}$ und $\vec{J}$ sind der Elektron- und Kernspinoperator in Einheiten von $\hbar$. Die Symmetrieachse wird durch den Einheitsvektor $\hat{i}$, der vom Müon zum Nachbarkern i zeigt, beschrieben. Die Summation läuft über alle Nachbarkerne.

Die isotrope SHF-Konstante a_i wird durch die Spindichte des ungepaarten Mu-Elektrons am Ort des Nachbarkerns bestimmt. Das

magnetische Dipolmoment des Mu-elektrons bestimmt den anisotropen SHF-Parameter b_i . Für achsiale Symmetrie ist b_i , wenn man den Ursprung des Koordinatennetzes an den Ort des Nachbarkerns legt:

$$b_i = \frac{\mu_0}{8\pi} g_i \mu_k g_e \mu_B \int \left(\frac{3r_i^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) |\psi_e(\vec{r})|^2 dV$$

Dabei ist r_i die Komponente des Ortsvektors $\vec{r}$ in Richtung $\hat{i}$.

Das externe Magnetfeld B wählen wir in der $\hat{z}$ -, bzw. in der [001]-Richtung des Kristalls. Der dem Mu-Atom benachbarte Kern sieht ein effektives Feld, das von der Spinkomponente (+ oder -) des Zentrum-Elektrons entlang des äusseren Feldes abhängt [47].

$$\vec{B}_{eff,i}^{\pm} = [B \pm \frac{(a_i - b_i + 3b_i \cos^2 \theta_i)}{2\gamma_i}] \hat{z} \mp [\frac{3b_i \sin \theta_i \cos \theta_i}{2\gamma_i}] \hat{x} \quad (10)$$

Für den i-ten Nachbarkern gilt: $\cos \theta_i = \hat{z} \cdot \hat{i}$.

Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, sind die SHF-Parameter a und b der ersten Kernschale viel grösser als die Kern-Zeeman-Energie ($-\gamma_i \vec{J}_i \cdot \hat{z} B$), die in der obigen Rechnung somit vernachlässigt werden kann. Mit dieser Näherung schreiben wir:

$$\vec{B}_{eff,i}^{\pm} = \pm B_{eff,i} \hat{e}_i$$

$\hat{e}_i$ ist der Einheitsvektor in Richtung des effektiven Feldes $B_{eff,i}^+$.

Wir betrachten die SHF-Wechselwirkung als Störung. Der Hamilton-Operator dieser Störung ist:

$$\mathcal{H}'_{\pm} = \mp \sum_i \gamma_i B_{eff,i} \vec{J}_i \cdot \hat{e}_i$$

Mit der Quantisierungsachse der Kernspins in Richtung des effektiven Feldes folgt:

$$\mathcal{H}'_{\pm} = \mp \sum_i B_{eff,i} \gamma_i J_{i,\hat{e}}$$

bzw.

$$\mathcal{H}'_{\pm} = \mp \frac{1}{2} \sum_i \sqrt{(a_i - b_i + 3b_i \cos^2 \theta_i)^2 + [3b_i \sin \theta_i \cos \theta_i]^2} \cdot J_{i,\hat{e}}$$

Für Mu am Zwischengitterplatz der Kristalle der NaCl-Struktur hat $\hat{i}$ für die nächsten Nachbarn die Richtung einer Raumdiagonale, und es ist $\cos^2 \theta_i = 1/3$ bzw. $\sin^2 \theta_i = 2/3$.

Von den mit der ENDOR-Methode untersuchten H_i^0 -Zentren (H am Zwischengitterplatz) weiss man, dass die SHF Parameter der Halogenionen wesentlich grösser als jene der Alkaliionen sind [12]. Wir beschränken die Betrachtung somit auf die vier nächsten Halogennachbarkerne des Mu-Atoms am Zwischengitterplatz. Die SHF-Parameter a_i und b_i sind dann für alle Kerne identisch. Den Zustand der Kernspinkomponente in Richtung $\hat{e}$ beschreiben wir mit $|m\rangle$.

Die Aufspaltung ΔE_l der Energieeigenwerte E_l von Mu ist:

$$\begin{aligned}\Delta E_1 &= \langle ++m | \mathcal{H}'_{\pm} | ++m \rangle \\ \Delta E_2 &= \sin^2 \alpha \langle +-m | \mathcal{H}'_{\pm} | +-m \rangle + \cos^2 \alpha \langle -+m | \mathcal{H}'_{\pm} | -+m \rangle \\ \Delta E_3 &= \langle --m | \mathcal{H}'_{\pm} | --m \rangle \\ \Delta E_4 &= \cos^2 \alpha \langle +-m | \mathcal{H}'_{\pm} | +-m \rangle + \sin^2 \alpha \langle -+m | \mathcal{H}'_{\pm} | -+m \rangle\end{aligned}$$

Für die gestörten Energieeigenwerte gilt $E'_l = E_l + \Delta E_l$. Im Experiment beobachten wir die verschobenen Präzessionsfrequenzen $\nu'_{12,34} = (E'_{1,3} - E'_{2,4})/h$. Die Aufspaltung $\delta_i = \nu_{12,34} - \nu'_{12,34} = (\Delta E_{1,3} - \Delta E_{2,4})/h$ hängt vom angelegten Magnetfeld und der Orientierung des Gesamtspins der vier Nachbarkerne ab:

$$\delta_i = \sin^2 \alpha \sqrt{(a^2 + 2b^2)} \cdot M_4 \quad (11)$$

δ_i ist nach Gleichung (7) eine mit zunehmendem Magnetfeld monoton fallende Funktion, M_4 ist der totale Spin der Nachbarkerne in Richtung der Quantisierungsachse und "i" steht für "interstitial" in Anlehnung an H_i^0 . Die einzelnen verschobenen Linien können im Experiment nicht aufgelöst werden. Wir beobachten eine *Linienverbreiterung*. Um die Form der Linie zu bestimmen, müssen die verschobenen Linien mit der Wahrscheinlichkeit, dass das Spinsystem eine Komponente M_4 hat, gewichtet werden. Für $n > 1$ und unter der Annahme, dass keine Kernspinpolarisation stattfindet, erfahren die beiden beobachteten Präzessionslinien eine gaussförmige Linienverbreiterung Δ_i , die einer Gauss Depolarisierungsfunktion $\exp(-\sigma^2 t^2)$

im Zeitraum entspricht. Für den Zwischengitterplatz gilt:

$$2\sigma_i^2 = \Delta_i^2 = \sin^4 \alpha (a^2 + 2b^2) \Sigma_{M_4} M_4^2 f(M_4) \quad (12)$$

Diese Funktion zeigt, dass die Linienverbreiterung mit einem genügend hohen Magnetfeld ($\alpha = \alpha(B)$) unterdrückt werden kann.

Mu-Atome an *Leerstellen* eines Kristalls der NaCl-Struktur haben sechs nächste Nachbarkerne. Mit dem externen Feld in Richtung [001] ist für vier Nachbarkerne $\cos^2 \theta = 0$ und $\sin^2 \theta = 1$. Für die anderen beiden Nachbarkerne gilt $\cos^2 \theta = 1$ und $\sin^2 \theta = 0$. Die Aufspaltung der Präzessionslinien für substitutionelle Mu-Atome (Mu_s^0) ist somit:

$$\delta_s = \sin^2 \alpha [(a - b)M_4 + (a + 2b)M_2]$$

M_4 ist die quantisierte totale Spinkomponente der vier Nachbarkerne mit $\cos^2 \theta = 0$, M_2 die Spinkomponente der beiden Nachbarkerne mit $\cos^2 \theta = 1$. Die Linienverbreiterung in diesem Fall ist:

$$\Delta_s^2 = \sin^4 \alpha [(a - b)^2 \Sigma M_4^2 f(M_4) + (a + 2b)^2 \Sigma M_2^2 f(M_2)]$$

Das zweite Moment der Spinkomponente M eines Spinsystems mit n Spins J kann explizite geschrieben werden:

$$\Sigma M^2 f(M) = \frac{n J(J+1)}{3}$$

In KCl zum Beispiel haben Mu_i^0 -Atome vier Cl-Nachbarkerne ($n=4$). Der Spin der Cl-Kerne ist $J=3/2$ (Tabelle 8), das zweite Moment der Spinkomponente ist 5.

Denselben Wert erhält man für die vier äquivalenten *K*-Nachbarkerne von Mu an einer *Cl*⁻-Leerstelle. Für die Kerne mit $\cos^2 \theta = 1$ ist $\Sigma M_2 f(M_2) = 5/2$. Die quadratische Linienbreite der Präzessionslinien von Mu am interstitiellen und am substitutionellen Gitterplatz in KCl ist somit:

$$\begin{aligned} \Delta_i^2 &= \sin^4 \alpha (a^2 + 2b^2) \cdot 5 \\ \Delta_s^2 &= \sin^4 \alpha (a^2 + 2b^2) \cdot 15/2 \end{aligned} \quad (13)$$

4 Die μ SR-Experimente

Unsere Experimente wurden am SIN (Schweizerisches Institut für Nuklearforschung) in Villigen durchgeführt. Der Beschleuniger am SIN liefert bei einer Protonenenergie von 589 MeV (bis heute) einen Strahl von rund 200 μ A. Die meisten Experimente wurden im μ E4-Areal im 24h-Betrieb durchgeführt. Die reine Messzeit dauerte einige Wochen.

Die direkte Beobachtung von Mu in Kristallen, die Kerne mit magnetischen Momenten enthalten, ist erst seit 1983 mit einer speziell dafür konstruierten Apparatur möglich [1]. Bis heute wurden neben den Alkalihalogeniden auch die Cu-Halogenide [51] und die folgenden Verbindungen untersucht:

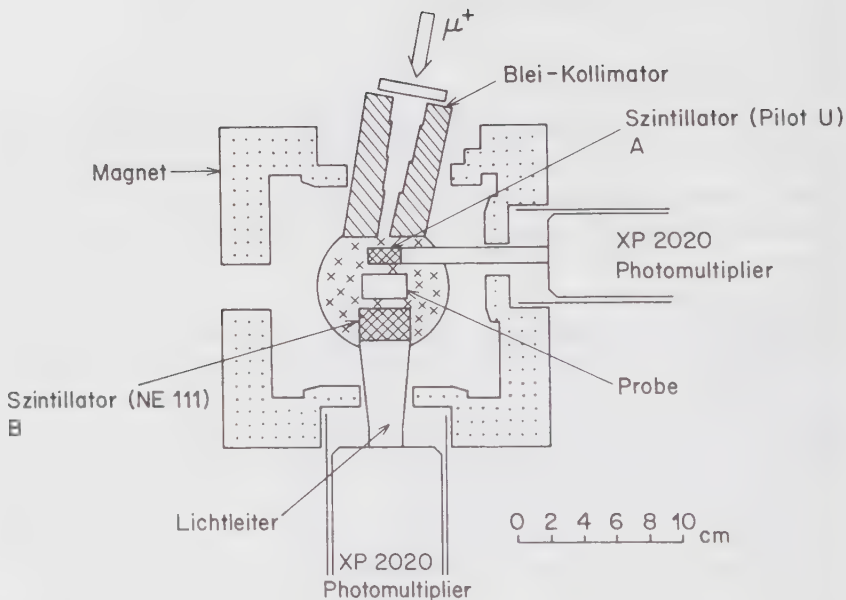
CaF₂, BaF₂, SrTiO₃, TiO₂, AgCl, InSb, InAs, KMgF₃, TlCl, AgBr, PbF₂, CdF₂, MgF₂, SrF₂, MgO.

Die im Folgenden beschriebene Apparatur ist bis heute die einzige ihrer Art, die zur direkten Beobachtung von Müonium in Kristallen mit magnetischen Kernmomenten herangezogen werden kann.

4.1 Die μ SR-Apparatur

Durch ein transversal zum μ -Spin angelegtes Magnetfeld von ungefähr 1.2 Tesla kann die durch die SHF Wechselwirkung erzeugte Linienverbreiterung unterdrückt werden (Kapitel 3.2). Die in diesem Hochfeld beobachteten Präzessionsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} haben die Größenordnung von 2 GHz. Die Apparatur musste deshalb speziell für hohe Zeitauflösung und gleichzeitig hohe Magnetfelder konstruiert werden. Dies erforderte eine sehr kompakte Bauweise. Eine schematische Darstellung zeigt Figur 6.

Eine Bleiblende kollimiert den Müonenstrahl auf einen Durchmesser von 10 mm. Polyäthylenscheibchen (C^1H_2) im Strahlengang



Figur 6: Schematische Darstellung der für die Experimente der vorliegenden Arbeit benutzten μ SR-Apparatur. Die mit kurzen Lichtleitern verbundenen Photomultiplier sind durch eine spezielle Magnetkonstruktion vom zentralen Feld von 1.2 Tesla abgeschirmt.

dienen als Moderator. In der Probe werden pro Sekunde rund 10^5 Müonen gestoppt. Um eine hohe Zeitauflösung zu gewährleisten, sind die Szintillatoren und Photomultiplier durch Lichtleiter minimaler Länge miteinander verbunden.

Das Herzstück der Apparatur ist der 1.2 Tesla Magnet. Er wurde unter der Leitung von D. George am SIN entwickelt und gebaut. Die technische Schwierigkeit bei der Konstruktion des Magneten bestand darin, die nahen Photomultiplier möglichst von störenden Streufeldern abzuschirmen. Am Ort der Photomultiplier, 10 cm vom Feldzentrum (1.2 T) entfernt, wurde ein Streufeld von nur noch 0.01 mT festgestellt. Der $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$ grosse Magnet hat bei 1.2 Tesla eine Stromaufnahme von ca. 400 Ampère und muss mit

Wasser gekühlt werden. Ein entsprechendes, ferngesteuertes Netzgerät wurde uns vom SIN zur Verfügung gestellt.

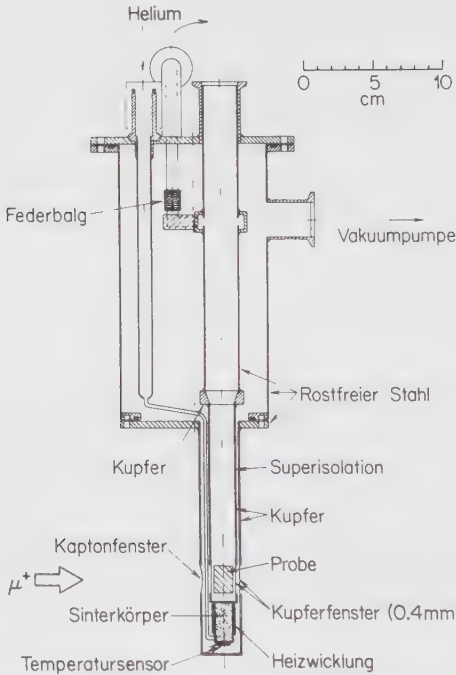
Als Szintillatoren wurden der Typ NE 111 und als Photomultiplier die Philips Röhre XP 2020 verwendet. Diese zeichnet sich durch ihre speziell schnelle Anstiegsflanke aus. Zur Übertragung der Photomultiplierpulse wurden vom Messareal zur bis zu 60 Meter entfernten Messbaracke ununterbrochene, doppelt abgeschirmte Koaxialkabel des Typs RG-214/U ($ZW=50\Omega$) verlegt. Die für hohe Zeitauflösung ungünstige Abflachung der Anstiegsflanke der Pulse konnten so klein gehalten werden.

4.2 Der Kryostat

Der von einem Mitarbeiter (H.K.) entwickelte Kryostat wurde in der institutseigenen Werkstatt gebaut. Eine Querschnittszeichnung des Kryostaten zeigt Figur 7. Der grosse Vorteil dieses Kryostaten besteht darin, dass man die Proben auch im kalten Zustand auswechseln kann. Wertvolle Strahlzeit, die sonst beim Aufwärmen und wieder Abkühlen des Kryostaten für den Probenwechsel verloren geht, kann so sinnvoll genutzt werden.

Zur Kühlung der Probe wird flüssiges Helium in einem Sinterkörper, der sich in thermischem Kontakt mit einem die Probe umgebenden Strahlungsschild aus Kupfer befindet, verdampft. Das Gas strömt anschliessend durch den Probenraum. Mit einer Heizwicklung um den Sinterkörper wird die Temperatur stabilisiert. Der Heizstrom wurde mit einem PID (Proportional, Integral, and Differential action) Kontrollgerät von Oxford Instruments reguliert. Die für die Regulierung verantwortliche Temperatursonde wurde, um die Trägheit klein zu halten, direkt auf der Halterung des Sinterkörpers montiert. Die Einstellung der gewünschten Temperatur erfolgte durch die ferngesteuerte Regulierung des Heliumflusses. Auf dem Probenhalter wurden zur Temperaturmessung ein Platin ($Pt\ 100\Omega$) und ein Kohle-Widerstand (160Ω) eingebaut. Der durch eine Konstantstromquelle ($10\mu A$) erzeugte Spannungsabfall über den Widerständen

wurde durch separate, nicht stromführende Drähte gemessen (4 Punkte Messung). Die bei 200 K erreichte Temperaturstabilität betrug ± 0.5 K, bei 15 K ± 3 K.



Figur 7: Der Kryostat. Das im Sinterkörper verdampfte Helium umströmt die Probe. Diese kann auch im kalten Zustand ausgewechselt werden.

Das Volumen des Probenhalters misst $15 \times 16 \times 24 \text{ mm}^3$. Der Probenraum wurde durch eine Superisolation im Vakuumraum thermisch von der Umgebung isoliert. Die Superisolation besteht aus zehn durch Keramikpapier voneinander separierten Aluminiumfolien. Die Aluminiumfolien sind Strahlungsschilder auf nach aussen ansteigenden Temperaturen. Das Keramikpapier "verhindert" den Wärmefluss zwischen den Schildern. Um über dem Ort der Probe eine möglichst uniforme Temperatur zu gewährleisten, wurden die Wände des Kryostaten an dieser Stelle aus Kupfer gebaut. Die Konstruktion

des oberen, wärmeren Teils des Kryostaten ist aus rostfreiem Stahl, um den Wärmefluss der Wände möglichst tief zu halten.

Das von einer Drehschieberpumpe und einer in Serie montierten Öldiffusionspumpe erzeugte Vakuum hatte einen Maximaldruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Um die Müonen und die Zerfallspositronen möglichst ungehindert durch den Kryostaten treten zu lassen, wurde die Dicke der Kupferwände auf der Höhe der Probe von 1 mm auf 0.4 mm reduziert. Auf der Seite des Müonenstrahls wurde in der Aussenwand ein Kaptonfenster eingesetzt.

4.3 Die Elektronik

Ein Schema des elektronischen Teils der Apparatur ist in Figur 8 dargestellt. Die Anodenpulse der Photomultiplier A und B werden mit Diskriminatoren (Constant Fraction Differential Discriminator) zu Einheitspulsen der Länge 5 – 15 ns geformt. Das Fenster des Diskriminators 1 ist für Müonen, jenes des Diskriminators 2 für Müonen und Strahlpositronen, und das des Diskriminators 3 für Müonen und Zerfallspositronen eingestellt. Mit schnellen Koinzidenzeinheiten werden die logischen Verknüpfungen gebildet. Die simultanen Start- und Stoppsignale eines die Probe durchdringenden Müons werden durch die Antikoinzidenzen verworfen. Die Lebensdauer der Müonen, die ihr Zerfallspositron in Richtung des Zählers B emittieren, wird gemessen, indem das Zeitintervall zwischen dem Startpuls des Zählers A und dem Stoppuls des Zählers B in einem TAC (Time to amplitude converter) zu einem Puls variabler Amplitude umgeformt und anschliessend in einem ADC (Analog to digital converter) digitalisiert wird. Ein Histogramm-Speicher sammelt die Ereignisse schliesslich als Funktion der Lebensdauer. Ein solches Zeitspektrum ist in Figur 9 abgebildet. Diese hier beschriebene, relativ aufwendige Zeitmessung wird in absehbarer Zeit durch den Einsatz neuer TDC (Time to digital converter) hoher Zeitauflösung ersetzt werden können.

Parallel zum Startsignal des TAC wird ein *Pile up Gate* für $4.4 \mu\text{s}$

und ein Data Gate für 400 ns aktiviert. Während dieser Zeit zählen die Flip-Flops der "Logic-Box" die detektierten Positronen. Ein eventuell zweites Startsignal setzt den Ausgang P des *Pile up Gates* und startet dessen Zeit neu. Durch die Endflanke des Data Gates wird dem TAC, falls bis zur dieser Zeit nur *ein* Positron und nur *ein* gestopptes Müon detektiert worden sind, ein Auslesebefehl (Strobe) übermittelt. In allen anderen Fällen, in denen eine eindeutige Start-Stop Zuordnung unmöglich ist, wird der TAC zurückgesetzt. Um "sicher" zustellen, dass sich in der Probe keine Müonen mehr befinden, kann ein neuer Messzyklus erst nach dem Ende des *Pile up Gates* (nach $2\tau_\mu \simeq 4.4\mu\text{s}$) gestartet werden. Die in diesem Kapitel beschriebene Elektronik wurde in einem von mir entworfenen wassergekühlten Schrank auf $\pm 2^\circ\text{C}$ temperaturstabilisiert und von elektromagnetischen Feldern abgeschirmt.

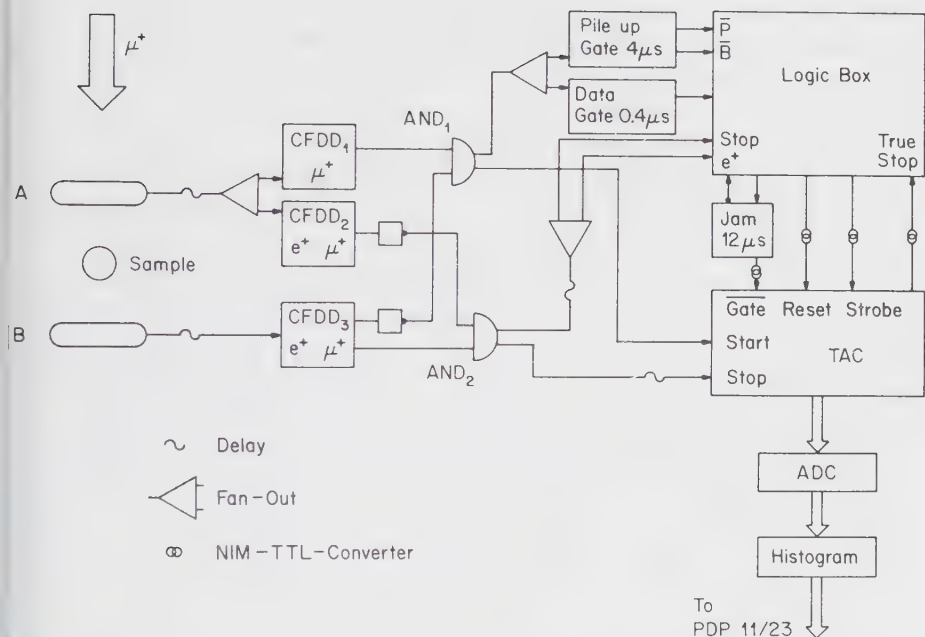
4.4 Die Proben

Die einzigen nicht erhältlichen Alkalihalogenide sind die Francium-Halogenide und die Alkali Astate. Alle anderen in Tabelle 1 zusammengefassten Alkalihalogenide sind im Rahmen dieser Arbeit mit der μSR -Methode untersucht worden.

Tabelle 1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkalihalogenide. Die bezeichneten (*) Verbindungen lagen als *Einkristalle* vor.

LiF *	LiCl	LiBr	LiI
NaF *	NaCl *	NaBr	NaI *
KF	KCl *	KBr *	KI *
RbF	RbCl *	RbBr *	RbI *
CsF	CsCl	CsBr *	CsI

Die Einkristallproben wurden uns freundlicherweise von T. Estle von der Rice Universität in Houston zur Verfügung gestellt. Die mei-



Figur 8: Diagramm der elektronischen Schaltung. Die Zeitintervalle zwischen den Start- und Stoppulsen der Photomultiplier werden im TAC und ADC digitalisiert und anschliessend in einem Histogramm gespeichert. Erläuterung der Elektronik im Text.

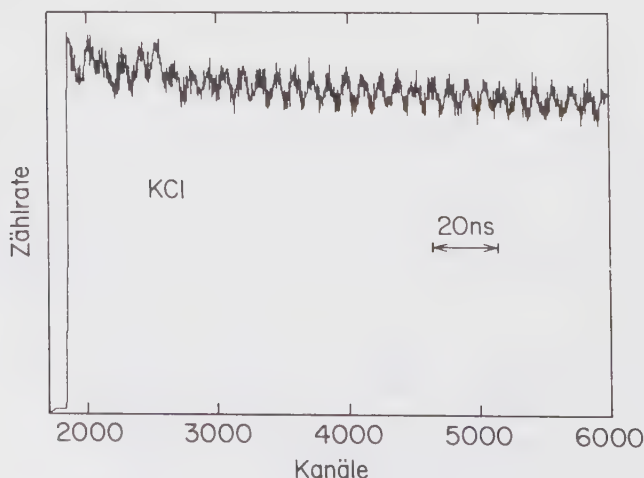
sten dieser Kristalle hatten dem Probenhalter entsprechende Abmessungen.

Die Pulverproben sind von der Firma *Fluka AG Buchs (CH)* bezogen worden.

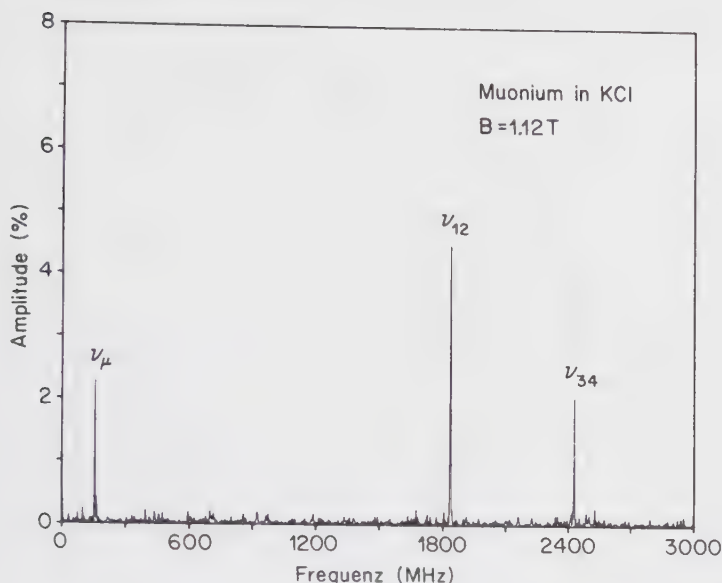
5 Die Datenverarbeitung

Die im Histogramm in 8192 Kanälen als Funktion der Zerfallszeit gesammelten Ereignisse (Figur 9) werden von einem LSI 11/23 (DEC)

gelesen und von dort an den Grosscomputer (VAX) des SIN transferiert. Die Müon-Präzessionsfrequenzen, die Polarisation, die Relaxationsraten und die Phasenbeziehungen können prinzipiell auf zwei Arten ermittelt werden: Die erste Möglichkeit ist, Funktion (3) direkt dem Zeitspektrum anzupassen. Für die vorliegende Arbeit wurde der zweite Weg gewählt: Das Zeitspektrum wird erst Fourier-transformiert. Figur 10 zeigt ein resultierendes Frequenzspektrum, das an KCl bei Raumtemperatur gemessen wurde. Es ist die Fourier-Transformierte von Bild 9. Die beobachtete Frequenz von 160 MHz ist die Präzessionsfrequenz des freien Müons im externen Magnetfeld von 1.2 Tesla. Die oberen beiden Frequenzen sind die in Kapitel 3 beschriebenen Müoniumfrequenzen ν_{12} und ν_{34} . In einem zweiten Schritt wird die Fourier-Transformierte der Funktion (3) dem Frequenzspektrum angepasst. Die Amplituden der Frequenzen ν_{12} und ν_{34} sind das Mass der Formationswahrscheinlichkeit von Müonium zur Zeit der Müonimplantation, die Linienbreite entspricht der Relaxationsrate.



Figur 9: Das Zeitspektrum von Mu in KCl bei 300 K in einem transversalen Magnetfeld von 1.2 Tesla.



Figur 10: Das Frequenzspektrum von Mu in KCl bei 300 K. Die unterste Linie zeigt die Präzession des diamagnetischen Zustandes (ungebundenes μ^+) im externen Magnetfeld von 1.2 T. Die oberen beiden Frequenzen sind die Mu-Linien ν_{12} und ν_{34} .

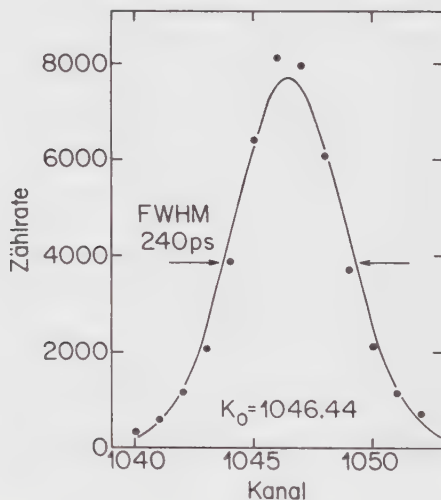
5.1 Die Zeitauflösung und Zeiteichung

Die beiden Müoniumlinien in Figur 10 unterscheiden sich in ihren Amplituden. Diese sind gegenüber dem theoretisch erwarteten Wert um einen von der Frequenz ν abhängigen Faktor C zu klein [3]. Der Grund liegt in der endlichen Zeitauflösung der Apparatur.

$$C = \frac{a_{obs}}{a_{theo}} = \exp\left[-\frac{(\pi\nu\Delta t)^2}{(4\ln 2)^2}\right] \quad (14)$$

Die Zeitauflösung Δt wurde mit zwei Methoden bestimmt: Durch Ausschalten der Koinzidenzen AND_1 und AND_2 (Figur 8) werden Müonen, die die Probe durchdringen, vom TAC als echte Ereignisse akzeptiert. Figur 11 zeigt das Zeitspektrum dieser Müonen mit

einer gemessenen FWHM Linienbreite von 240 ps. Die Linienposition definiert die Zeit Null des Histogramms.



Figur 11: Die die Probe durchdringenden Müonen definieren die Zeit Null des Histogramms. Die FWHM Linienbreite ist das Mass der Zeitauflösung. Sie beträgt typisch 240 ps.

Die Zeitauflösung kann auch mit einer Müoniummessung in Quarz bestimmt werden. Quarz zeigt ein Spektrum mit grossen Mu-Amplituden bei hohen Frequenzen. Mit Gleichung (14) und den aus der Messung bestimmten Amplituden und Frequenzen kann Δt ermittelt werden.

Beide Wege die Zeitauflösung zu bestimmen, führen auf übereinstimmende Werte.

TAC und ADC sind in ihrer Funktion nicht exakt linear. Die Zeitspektren müssen deshalb mit einer genauen Uhr kalibriert werden. Eine Quarzuhr führt dem TAC Start- und Stoppulse, deren Intervall ein ganzes Vielfach von 10 ns ist, zu. Das entsprechende Zeitspektrum hat diskrete Linien im Abstand von 10 ns.

Es hat sich gezeigt, dass die den Kanälen K zugeordnete Zeit sehr gut mit einem Polynom dritten Grades beschrieben werden kann.

$$t(K) = \sum_{n=0}^3 a_n (K - K_0)^n$$

K_0 ist der Kanal der Zeit Null. Typische Koeffizienten des angepassten Polynoms sind:

$$a_0 = -1.4015 \cdot 10^{-2} \text{ ns}$$

$$a_1 = 4.2452 \cdot 10^{-2} \text{ ns}$$

$$a_2 = -4.5484 \cdot 10^{-8} \text{ ns}$$

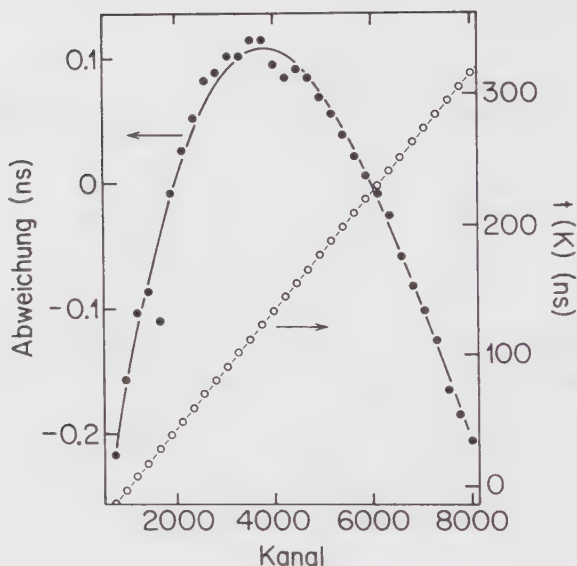
$$a_3 = 2.2789 \cdot 10^{-12} \text{ ns}$$

Die Funktion $t(K)$ ist in Figur 12 dargestellt (dünne Linie). Die Abweichung von einer linearen Zeitentwicklung ist in dieser Darstellung nicht erkennbar. Die durchgezogene Linie in Figur 12 zeigt die Abweichung des angepassten Polynoms $t(K)$ von einer linearen Zeitentwicklung $t_{lin} = \tau \cdot (K - K_0)$, bei der τ die über das ganze Spektrum gemittelte Zeitbreite der Kanäle ist. Die Punkte in Bild 12 entsprechen der gemessenen Abweichung für die fixen Zeiten $t_n = n \cdot 10 \text{ ns}$. Die Figur bestätigt, dass ein Polynom dritten Grades genügt, um die den Kanälen zugeordnete Zeit über das ganze Spektrum korrekt zu beschreiben.

Für praktisch jedes Zeitspektrum des Experimentes wurde zusätzlich ein Eichspektrum aufgenommen und die Funktion $t(K)$ daran bestimmt. Dank der gegen Temperaturschwankungen und gegen elektromagnetische Einflüsse abgeschirmten Elektronik konnte $t(K)$ über grössere Zeiträume konstant gehalten werden. Vor der eigentlichen Auswertung wurde jedes Zeitspektrum mit der Funktion $t(K)$ linearisiert.

6 Wasserstoff-Zentren

Neue Erkenntnisse über das Verhalten von Mu und die Eigenschaften der untersuchten Kristalle können aus den μSR Experimenten gewonnen werden. Zudem besteht die Möglichkeit die beobachteten Mu-



Figur 12: Die dünne Linie stellt die Funktion $t(K)$ dar. Die durchgezogene Kurve zeigt die Abweichung der Funktion $t(K)$ von einer linearen Zeitentwicklung. Die Punkte entsprechen den fixen Zeiten $t_n = n \cdot 10 \text{ ns}$.

Zustände mit untersuchten H-Zentren der Alkalihalogenide zu vergleichen und daraus neue Informationen zu erhalten. Insbesondere wurde es durch einen solchen Vergleich möglich, den Aufenthaltsort von Mu in den Alkalihalogeniden zu bestimmen.

Über die H-Zentren in den Alkalihalogeniden ist sehr viel bekannt. Da in den folgenden Kapiteln die beobachteten Mu-Zustände oft mit den H-Zentren verglichen werden, wird an dieser Stelle ein kurzer Überblick über die H-Untersuchungen und der dabei benutzten Experimentiermethoden gegeben. Bei den erwähnten Vergleichen geht es nicht darum die eine oder andere Messmethode hervorzuheben, sondern wir sind mit einem Beispiel konfrontiert, das uns zeigt, wie verschiedene experimentelle Methoden sich gegenseitig ergänzen können.

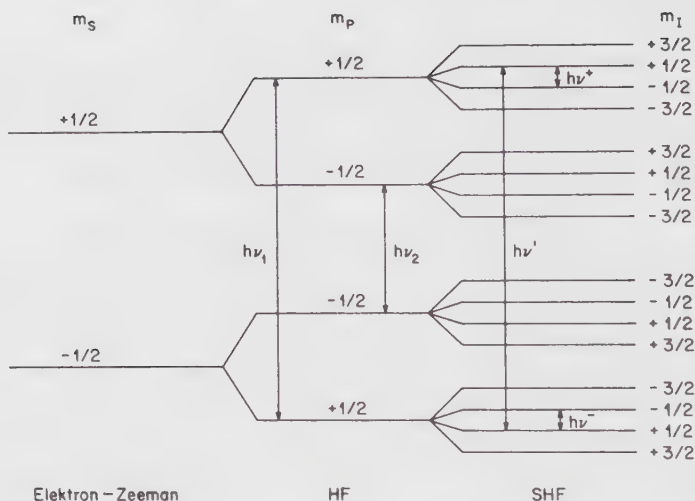
6.1 Die ESR- und ENDOR-Messmethode

In den Alkalihalogeniden kannte man schon lange chemische Störstellen, die durch die Einlagerung von atomaren Wasserstoff gebildet wurden. Solche Wasserstoff-Zentren besitzen im Ultraviolett liegende Absorptionsbanden und werden daher 'U-Zentren' genannt.

Man unterscheidet im wesentlichen das Zwischengitterzentrum H_i^0 , das $H_{s,a}^0$ -Zentrum am Anion-Gitterplatz und das $H_{s,c}^0$ -Zentrum am Gitterplatz des Kations. Das H_i^0 -Zentrum (manchmal auch U_2 -Zentrum genannt) wurde zum erstenmal von Thomas [16] bei der Untersuchung photochemischer Reaktionen in KBr-KH-Mischkristallen beobachtet. Inzwischen sind die H_i^0 -Zentren in einer Vielzahl von Alkalihalogeniden untersucht worden. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse veröffentlichten Spaeth und Sturm [12]. Eine theoretische Interpretation der gemessenen Kern-HF- und HF-Daten geben Spaeth und Seidel [17].

Die wohl am häufigsten angewandte Technik zur Beobachtung und Untersuchung von H Zentren ist die Methode der *Flektronenspinresonanz* (ESR). Figur 13 zeigt das Termschema eines Systems bestehend aus einem Proton, einem Elektron und einem benachbarten Kern mit Spin $(3/2)\hbar$ in einem Magnetfeld. Die beiden Niveaus (links) sind die Zeeman-Energien des Elektrons. Die Aufspaltung ist eine Folge der HF-Wechselwirkung. Angegeben sind jeweils die Spinkomponenten entlang des äusseren Magnetfeldes. Wird auch die Wechselwirkung mit dem Spin des Nachbarkerns in Betracht gezogen (SHF), so erhalten wir eine weitere Aufspaltung in 16 Linien. Von der Quadrupolwechselwirkung, die diese 16 Linien noch leicht verschiebt, sehen wir im Moment ab.

Die Elektronenresonanz-Übergänge gehorchen der Auswahlregel: $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_p = 0$, $\Delta m_I = 0$. Im ESR Experiment beobachtet man zwei Linien ($h\nu_1, h\nu_2$), deren Abstand durch die HF Wechselwirkung gegeben ist. Der Linienabstand aller H Zentren der untersuchten Alkalihalogenide unterscheidet sich von jenem der freien H Atome nur wenig (1%). Der zum Vakuumwert normierte HF Para-



Figur 13: Termschema eines Systems bestehend aus einem H-Atom und einem benachbarten Kern mit Spin $(3/2)\hbar$ in einem Magnetfeld.

meter ist für die untersuchten Kristalle in Figur 15 als Funktion der Gitterkonstante dargestellt.

Im Folgenden betrachten wir das Beispiel von H_i^0 in KCl: Die beiden beobachteten ESR-Linien zeigen eine gut aufgelöste Struktur, die von der Wechselwirkung des H-Elektrons mit den benachbarten Kernspins herrührt (SHF). Die genannte Struktur besteht im wesentlichen aus 13 äquidistanten Linien. Dies deutet darauf hin, dass das Elektron vorwiegend mit vier Kernspins $(3/2)\hbar$ in Wechselwirkung steht. Der Übergang $h\nu'$ in Bild 13 entspricht einer der 13 Linien, wenn man vernachlässigt, dass H in KCl in Wirklichkeit mehrere Nachbarkerne hat.

Ein H_i^0 -Zentrum in KCl hat vier nächste K- und vier nächste Cl-Nachbarkerne. K- und Cl-Kerne haben den Spin $(3/2)\hbar$. Ein Vergleich der beobachteten Aufspaltung in KCl, KBr und NaCl ergab [53], dass es sich vorwiegend um die Wechselwirkung mit vier Cl-

Kernen handelt. Aus der Grösse und der Feldrichtungsabhängigkeit der Aufspaltung können der isotrope und anisotrope SHF-Parameter für die erste Kernschale (nächste Cl-Kerne) mit der ESR-Methode recht gut bestimmt werden.

Die Struktur der beobachteten 13 Linien zeigt jedoch deutlich, dass die SHF-Wechselwirkung der K-Nachbarkerne und der entfernteren Kernschalen einen Einfluss auf das ESR-Spektrum hat. Mit der Anwendung der ENDOR-Technik (Elektronen-Kern-Doppelresonanz) konnte die Messgenauigkeit stark erhöht und die SHF-Wechselwirkung entfernterer Kernschalen aufgelöst werden. Bei der ENDOR-Methode befindet sich die untersuchte Probe gleichzeitig im ESR-Feld der Frequenz ν' und einem RF-Feld der Frequenz ν . Für $\nu = \nu^\pm$ (Bild 13) werden direkte Übergänge zwischen den Kern-Niveaus benachbarter Kerne über die Entsättigung des diese Niveaus berührenden ESR-Hyperfeinstrukturüberganges gemessen. Über diese Doppelresonanz werden demnach Kernresonanzübergänge von solchen Kernen beobachtet, die eine SHF Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron besitzen und damit zur Elektronenresonanz beitragen.

Die Auswahlregel für die Kernresonanzübergänge (der dem H-Zentrum benachbarten Kerne) lautet: $\Delta m_I \pm 1$, $\Delta m_p = 0$, $\Delta m_s = 0$. In Figur 13 sind zwei solche Übergänge eingezeichnet. Die Frequenzen ν^+ und ν^- , die zur Entsättigung der mit dem ESR-Übergang $h\nu'$ verbundenen Niveaus führen, haben die Grössenordnung von 100 MHz.

Mit der ENDOR-Technik wurde es möglich, für einige Alkalihalogenide die SHF-Parameter bis zur dritten Kernschale zu bestimmen [12]. Zwei Ergebnisse dieser ENDOR-Untersuchungen von H in den Alkalihalogeniden sind für uns von besonderem Interesse: Die SHF-Parameter a und b von H_i^0 in KCl sind für die Cl-Nachbarkerne etwa 24 beziehungsweise 15 mal grösser als jene der K-Nachbarkerne. Die SHF-Parameter der zweiten Kernschale sind rund 200 mal kleiner als die Werte der Cl-Nachbarkerne [12]. Diese experimentelle Tatsache wurde schon in Kapitel 3.2, wo die Feldabhängigkeit der Linienbreite

der μ SR-Spektren theoretisch abgeschätzt wurde, ausgenutzt.

Die gemessenen HF-Parameter von H_i^0 (und Mu) in den Alkalihalogeniden unterscheiden sich vom Vakuumwert nur sehr wenig. Man könnte deshalb vermuten, dass die 1s-Wellenfunktion von H (oder Mu) im innern des Kristalls kaum verändert wird. Die beobachtete SHF-Wechselwirkung von H_i^0 konnte so jedoch nicht erklärt werden, die Entwicklung eines komplizierteren Modells war nötig:

Eine "ab initio" Berechnung der Elektron Wellenfunktion von Mu oder H in den Alkalihalogeniden ist äusserst schwierig. Als erster Schritt kann die 1s-Wasserstofffunktion zu den Bahnfunktionen der Nachbarionen orthogonalisiert werden. Die gegenseitige Überlappung der Gitterion-Wellenfunktionen ist dabei zu berücksichtigen. Nur durch die Beimischung von s und p Wellenfunktionen der Nachbarionen zur 1s-Funktion des Zentrums konnte die relativ hohe, mit der ENDOR-Methode beobachtete SHF-Wechselwirkung erklärt werden. Die mit der korrigierten Wellenfunktion berechnete HF-Konstante von H in z.B. KCl ist jedoch 18% grösser als der Vakuumwert [13]. Durch die Berücksichtigung einer schwachen kovalenten Bindung kann dieser Unterschied auf 9% reduziert werden [17]. Trotzdem ist dieses Ergebnis in Widerspruch zum gemessenen reduzierten HF-Parameter von 0.97. Zur Erklärung der HF-Wechselwirkung muss also wenigstens auch der Einfluss der Van der Waals-Kräfte zwischen dem Zentrum und den Nachbarionen berücksichtigt werden. Es zeigt sich, dass dieser Effekt die richtige Grössenordnung hat, und dass die durch die Orthogonalisierung bedingte positive Verschiebung überkompensiert wird [17]. Für H in KCl findet man so einen Wert des HF-Parameters der 0.5% unter dem Vakuumwert liegt. Die Einführung des Kristallfeldes hat gezeigt, dass sein Einfluss innerhalb der Zuverlässigkeit des obigen Modells liegt.

Nach den einführenden Kapitel über die μ SR-Technik und die Physik des freien Mu Atoms sollen nun die experimentellen Beobachtungen dargestellt und diskutiert werden. Die gemessene HF- und SHF-Wechselwirkung der beobachteten Mu-Zustände werden in den

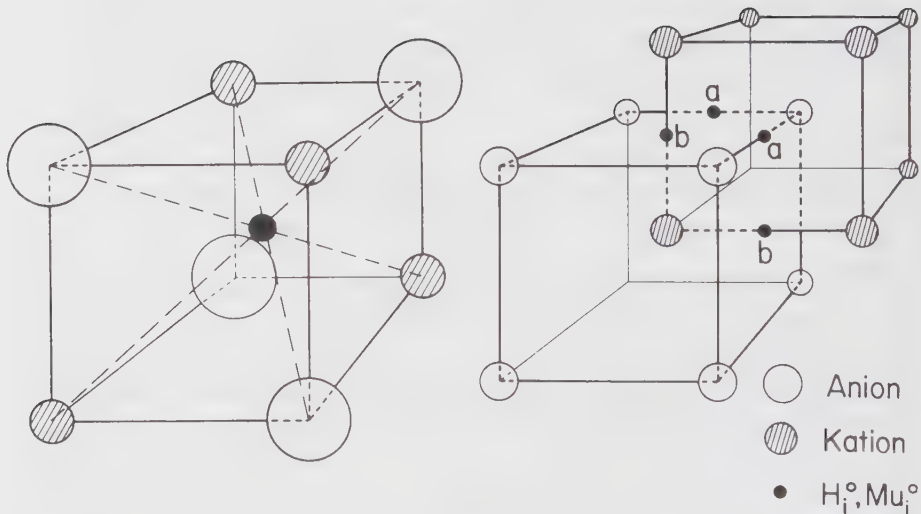
folgenden zwei Kapiteln mit einem einfachen Modell interpretiert. Die Mu-Diffusion und die gefundenen Mu-Übergänge werden in Kapitel 9 und 10 besprochen.

7 Die Hyperfein-Wechselwirkung

7.1 Beobachtete Müonium-Zustände

In *allen* 20 Alkalihalogeniden (Tabelle 1) konnte mit der in Kapitel 4 beschriebenen Apparatur Mu beobachtet werden. In KBr wurden simultan *zwei* verschiedene Mu-Zustände festgestellt und die Analyse der KCl-Daten lässt die Existenz eines noch nicht direkt beobachteten zweiten Mu-Zustandes vermuten. Bei allen Zentren handelt es sich um den isotropen Mu-Zustand. Mu-Atome mit einer anisotropen HF-Wechselwirkung (Mu^*), wie sie in Si, Ge, Diamant, GaAs und GaP gefunden wurden [42,38, Seite 161], konnten in keinem der Alkalihalogenidkristalle beobachtet werden. Dies ist für die Kristalle der NaCl-Struktur gut verständlich, da dem Mu-Atom in diesen Proben im wesentlichen nur zwei kubische Plätze zur Verfügung stehen. Es sind dies der tetraedrische Zwischengitterplatz und der oktaedrische, substitutionelle Gitterplatz. In den Kristallen der CsCl Struktur (CsCl, CsBr, CsI) kann sich Mu prinzipiell an *zwei* verschiedenen, nicht kubischen Zwischengitterplätzen aufhalten (Figur 14). Entweder ist das Mu-Atom von vier Cs^+ -Ionen und zwei Halogenionen umgeben, oder es befindet sich inmitten von vier Halogenionen und zwei Cs^+ -Ionen. Sofern sich das Mu Atom an einem Zwischengitterplatz befindet, könnte man für diese Kristalle eine achsiale HF Wechselwirkung erwarten. Der Gitterplatz ist jedoch auch für diese Proben kubisch. Mit ESR Untersuchungen wurde gezeigt [14], dass Wasserstoff in diesen Kristallen von vier Cs^+ und zwei Halogen-Nachbarn umgeben ist.

In keiner der untersuchten Pulverproben konnte Mu bei Temperaturen über 150 K gefunden werden. Der Grund liegt vermut-



Figur 14: Die CsCl-Struktur (rechts) hat zwei verschiedene Zwischengitterplätze: a) zwischen zwei Halogen- und vier Cs^+ -Ionen, b) zwischen zwei Cs^+ und vier Halogenionen. Das Bild links zeigt den Zwischengitterplatz der NaCl-Struktur.

lich in der hohen Mu-Diffusionsrate. In Kapitel 9 werden wir auf diesen Punkt zurückkommen. Die elf untersuchten Alkalihalogenid-Einkristalle können in drei Gruppen aufgeteilt werden. In der ersten Gruppe (LiF, NaF, NaI, und CsBr) konnte Mu nur bei tiefen Temperaturen unter 150 K beobachtet werden. In der zweiten Gruppe (NaCl, KCl und KBr) wurde Mu im ganzen Temperaturbereich zwischen 15 und 300 K beobachtet. Die dritte Gruppe (KI, RbCl, RbBr und RbI) zeigt Mu nur bei hohen Temperaturen über 150 K. Kapitel 10 behandelt die Eigenschaften dieser drei Gruppen im Detail.

Tabelle 2: Einteilung der Alkalihalogenide (Einkristallproben) nach dem Temperaturbereich bei dem Mu beobachtet werden kann. Die Kristalle der ersten Gruppe zeigen Mu nur für Temperaturen unter 150 K. In der zweiten Gruppe kann Mu auf dem ganzen Temperaturbereich zwischen 15 und 300 K beobachtet werden. Die Beobachtung von Mu ist für die Verbindungen der dritten Gruppe nur für Temperaturen über 150 K möglich.

Gruppe		
1	2	3
$T_{Mu} < 150\text{ K}$	$15\text{ K} \leq T_{Mu} \leq 300\text{ K}$	$T_{Mu} > 150\text{ K}$
LiF	NaCl	KI
NaF	KCl	RbCl
NaI	KBr	RbBr
CsBr		RbI

7.2 Die gemessenen HF-Frequenzen von Mu

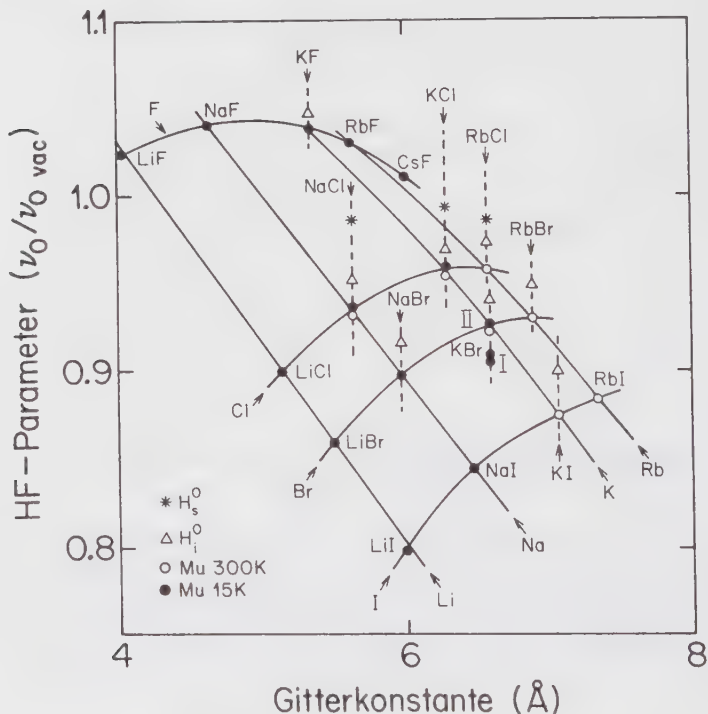
Eine Übersicht der gemessenen Mu - und H_i^0 -HF-Daten gibt Tabelle 4. Der reduzierte HF-Parameter $\tilde{A} = A/A^{vac}$ ist zum Vakuumwert normiert. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der H_s^0 -HF-Parameter. Sie sind alle grösser als jene der H_i^0 -Zentren.

Tabelle 3 : Reduzierte HF-Parameter der H_s^0 Zentren.

$H_{s,a}^0$ in NaCl	0.9844(1)	[18]
$H_{s,a}^0$ in KCl	0.9916(1)	[18,19]
$H_{s,c}^0$ in RbCl	0.985(1)	[21]

Figur 15 zeigt den reduzierten HF Parameter von Mu (und H) in den verschiedenen Alkalihalogeniden der NaCl-Struktur als Funktion der

Gitterkonstante. Eine einfache, interessante Systematik ist deutlich erkennbar. Die Mu-HF-Konstante nimmt in dieser Darstellung mit zunehmender Halogenordnungszahl praktisch linear ab. Variiert man das Alkaliion von Li über Na zu Cs, so nimmt die HF-Konstante monoton zu. Eine Ausnahme machen die Fluoride, die in dieser Abhängigkeit ein Maximum zeigen.



Figur 15: Der reduzierte HF-Parameter von H und Mu in den Alkalihalogeniden als Funktion der Gitterkonstante. Die Mu-Zentren zeigen ein zu H_i^0 sehr ähnliches Verhalten. Der Isotopieffekt ist deutlich erkennbar. KBr zeigt zwei verschiedene Mu-Zentren, deren HF-Parameter sich um ca. 2% unterscheiden.

Der HF-Parameter von H_i^0 zeigt eine sehr ähnliche Abhängigkeit von der Gitterkonstante. Dies lässt vermuten, dass es sich bei den

beobachteten Mu-Zuständen um das zu H_i^0 analoge Zentrum handelt. Diese Vermutung wird durch die Erkenntnis, dass sich der Mu-HF-Parameter wesentlich weniger von jenem der H_i^0 -Zentren als von jenem der H_s^0 -Zentren unterscheidet, unterstrichen.

Der im folgenden Kapitel beschriebene Isotopieeffekt der HF-Wechselwirkung kann quantitativ verstanden werden, wenn man einen Zwischengitterplatz für das Mu-Zentrum voraussetzt.

Die Beobachtung, dass der Mu-HF-Parameter von den Halogenionen stärker als von den Alkaliionen abhängt, stimmt mit der erwähnten Tatsache überein, dass die H_i^0 -Elektronspindichte am Anionkern für alle gemessenen H_i^0 -Zentren grösser als am Kationkern ist. Die isotrope Kern-HF-Konstante a von H_i^0 in KCl ist für die Cl^- -Ionen 24 mal grösser als für die K^+ -Ionen der ersten Schale [15]. Wenn man das Verhältnis der Kernmomente von ^{35}Cl und ^{39}K berücksichtigt, bedeutet dies, dass die Spindichte am Ort der Cl^- -Kerne rund 12 mal so gross wie an dem der K^+ -Kerne ist. Für RbCl beträgt dieses Verhältnis der Spindichten 3.2 [20].

Tabelle 4 : Die reduzierten HF-Parameter von Mu und H_i^0 in den Alkalihalogeniden.

	Temp. (K)	Reduzierter Mu- HF-Parameter	Relaxations- rate	Reduzierter H- HF-Parameter	
LiF	300				
	15	1.0237(2)	19(4)		
LiCl	300	*	*		
	15	0.8996(2)	6(3)		
LiBr	300				
	15	0.8601(4)	15(6)		
LiI	300				
	15	0.7988(2)	21(3)		
NaF	300				
	15	1.0407(1)	6.0(8)		
NaCl	300	0.9322(1)	4(2)	0.9522(4)	[12]
	15	0.93653(3)	1.0(4)		
NaBr	300	*	*	0.917(3)	[12]
	15	0.8979(2)	9(3)		
NaI	300				
	15	0.8453(3)	15(4)		
KF	300			1.0475(4)	[12]
	15	1.03881(6)	3.8(8)		
KCl	300	0.9543(1)	4(1)	0.9698(4)	[12]
	15	0.95935(4)	0.7(6)		
KBr I	300				
	15	0.909(3)	80(20)		
KBr II	300	0.92250(3)	3.3(4)	0.9412(4)	[12]
	15				
KI	300	0.8753(2)	20(3)	0.905(1)	[13]
	15				
RbF	300				
	15	1.0304(1)	6(2)		
RbCl	300	0.95822(2)	2.2(3)	0.974(2)	[12]
	15			0.978(3)	[20]
RbBr	300	0.93030(9)	7(1)	0.9496(4)	[12]
	15				
RbI	300	0.8847(6)	10(8)		
	15				
CsF	300				
	15	1.0108(1)	11(1)		
CsCl	300			0.881(7)	[14]
	15	0.8732(3)	24(4)		
CsBr	300			0.85(1)	[14]
	15	0.7660(3)	38(5)		
CsI	300	*	*		
	15	0.7719(5)	36(7)		

*)= keine Messung vorhanden.

Leere Felder: Mu konnte nicht beobachtet werden.

[12]: Die Messungen von Ref [12] wurden bei Temperaturen unter 77 K durchgeführt. [13]: Die Messungen von Ref [13] wurden bei Temperaturen unter 20 K durchgeführt. [14]: Die Messungen von Ref [14] wurden bei 40 K durchgeführt.

$$A_H^{vac} = 1420.4057517864(17) \text{ MHz.}$$

$$A_{Mu}^{vac} = 4463.30388(16) \text{ MHz [50].}$$

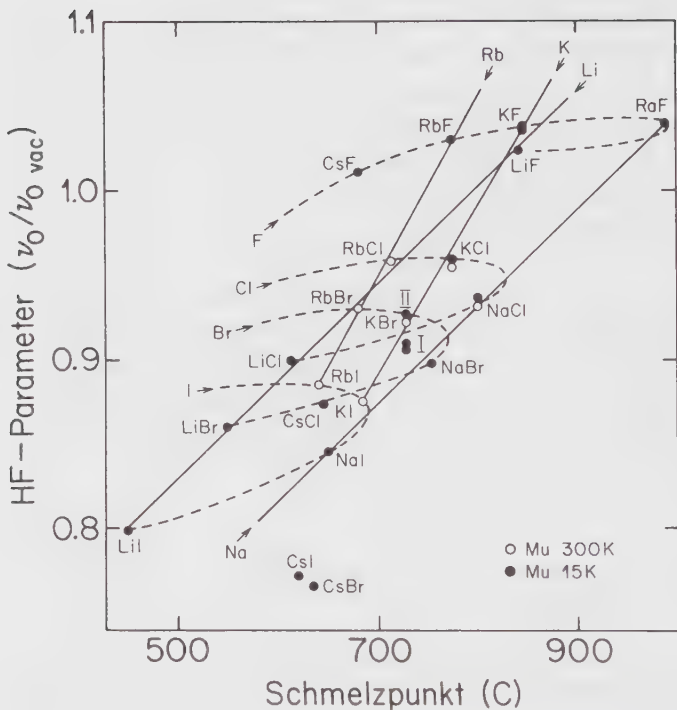
In den Figuren 16 und 17 ist der HF-Parameter von Mu in den Alkalihalogeniden als Funktion des Schmelzpunktes und der Polarisierbarkeit [46] der Kristalle dargestellt. Da der Schmelzpunkt und die Polarisierbarkeit einen natürlichen Zusammenhang mit der Gitterkonstante haben, ist es verständlich, dass auch diese Figuren eine interessante Systematik zeigen.

7.3 Die Hyperfein-Isotopieverschiebung

Für die folgenden Betrachtungen setzen wir voraus, dass Mu wie H_i^0 am Zwischengitterplatz lokalisiert ist. Die Vibrationspotentiale von D_i^0 , H_i^0 und Mu_i^0 sind somit identisch. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, kann mit dieser Annahme der beobachtete Isotopieeffekt der HF-Wechselwirkung quantitativ verstanden werden.

Die Hyperfein-Wechselwirkung ist (nach Funktion 5 in Kapitel 3) proportional zum Betragsquadrat der Elektronwellenfunktion am Müon- (Kern)-Ort. Müonium und Wasserstoff haben in Vakuum, von Effekten der reduzierten Masse abgesehen, die gleiche Elektron-Wellenfunktion ψ_e . Wie aus Figur 15 und Tabelle 4 deutlich hervorgeht, unterscheiden sich ihre HF-Parameter trotzdem um 1 bis 3%. Dieser Isotopieeffekt kann mit der unterschiedlichen Schwingungsamplitude der Zentren erklärt werden:

Die Elektron-Wellenfunktion ψ_e wird durch die Auslenkung des H_i^0 - oder Mu_i^0 -Atoms im Gitter modifiziert. Der reduzierte HF-Parameter $\tilde{A}$ wird eine Funktion dieser Auslenkung, und der mittlere



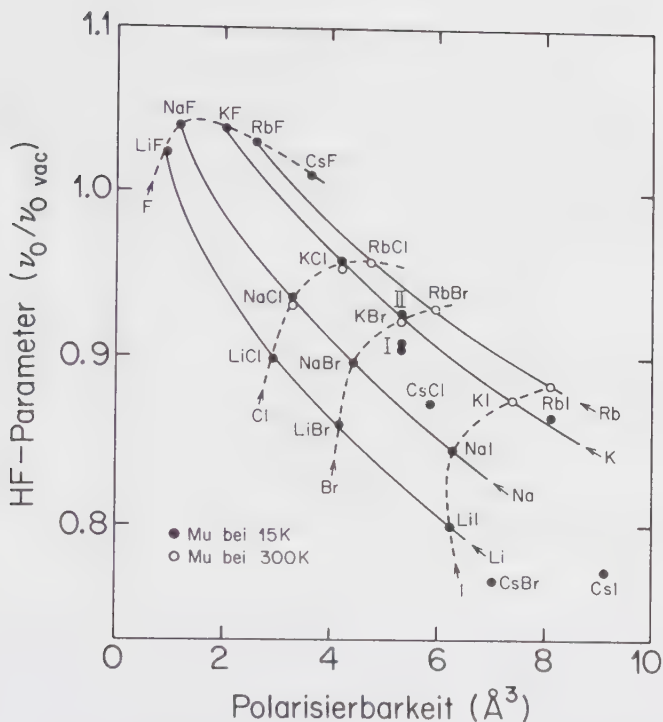
Figur 16: Die HF-Frequenz von Mu als Funktion des Schmelzpunktes der Kristalle.

HF-Parameter $\langle \tilde{A} \rangle$ kann somit wie folgt geschrieben werden:

$$\langle \tilde{A} \rangle = \int \tilde{A}(\vec{r}) |\Phi(\vec{r})|^2 d\vec{r}^3. \quad (15)$$

Hier ist $\Phi(\vec{r})$ die Wellenfunktion des betrachteten Isotops in seinem Vibrationspotential. Der HF Isotopieeffekt kann mit der Annahme, dass sich das Atom im Grundzustand eines sphärischen, harmonischen Potentials befindet, abgeschätzt werden. Die Wellenfunktion des Grundzustandes eines 3 dimensional, harmonischen Oszillators ist:

$$\Phi^2(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\alpha r^2} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\sqrt{f m}}{\hbar} \quad (16)$$



Figur 17: Die HF-Frequenz von Mu als Funktion der Polarisierbarkeit der Kristalle.

m ist die Masse des Isotops (D,H,Mu) und $\vec{r}$ die Auslenkung des Atoms aus der Ruhelage. Die Kraftkonstante f ist für alle H-Isotope identisch und hängt nur vom untersuchten Kristall ab. Der mittlere HF-Parameter kann in eine Taylor-Reihe entwickelt werden.

$$\langle \tilde{A} \rangle = A_0 + A_2 \cdot \langle r^2 \rangle + \dots + \quad (17)$$

Für die mittlere quadratische Auslenkung folgt aus Gleichung (16):

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{fm}} = \frac{3}{2\alpha} \quad (18)$$

Die Konstanten A_0 und A_2 sind vom betrachteten H-Isotop unabhängig und werden durch die Eigenschaften des Probenmaterials

bestimmt. Wir definieren den HF-Isotopieeffekt wie folgt:

$$\chi_H^{Mu} = \frac{\langle \tilde{A}_{Mu} \rangle - \langle \tilde{A}_H \rangle}{\langle \tilde{A}_H \rangle} \quad (19)$$

Alle beobachteten HF-Isotopieverschiebungen χ_H^{Mu} sind negativ (Tabelle 5). Auch die Entwicklungskoeffizienten A_2 der entsprechenden Proben müssen deshalb negativ sein.

Für $|A_2| \langle r^2 \rangle \ll |A_0|$ gilt:

$$\chi_H^{Mu} = \frac{3/2 \cdot A_2 \hbar}{A_0 \sqrt{f m_H}} \cdot [\sqrt{m_H/m_{Mu}} - 1] \quad (20)$$

Die HF-Isotopieverschiebung zwischen Wasserstoff und Deuterium wird somit:

$$\chi_D^H = \frac{(1 - \sqrt{m_H/m_D})}{(\sqrt{m_H/m_{Mu}} - 1)} \cdot \chi_H^{Mu} \quad (21)$$

Nach einsetzen der Massenverhältnisse folgt:

$$\chi_D^H = 0.148 \cdot \chi_H^{Mu}. \quad (22)$$

Die Gültigkeit der in der Herleitung von Gleichung (20) gemachten Näherung muss an dieser Stelle noch bestätigt werden: Durch die Subtraktion der Gleichung (17) für H von jener für Mu kann A_0 eliminiert werden. Mit Relation (18) und den numerischen Werten für KCl folgt:

$$\frac{A_2 \langle r_H^2 \rangle}{\langle \tilde{A}_H \rangle} = \frac{\langle \tilde{A}_H \rangle - \langle \tilde{A}_{Mu} \rangle}{\langle \tilde{A}_H \rangle (1 - \sqrt{m_H/m_{Mu}})} = -8 \cdot 10^{-3}.$$

Tabelle 5 :Die experimentellen Werte χ_H^{Mu} der Isotopieverschiebung des reduzierten HF-Parameters. (Gleichung 19)

Probe	T_{Mu} (K)	T_H (K)	χ_H^{Mu}
KF	13	< 77	-0.83(6)
NaCl	15	< 77	-1.65(7)
KCl	77	77	-1.24(4)
RbCl	310	< 77	-1.62(20)
NaBr	14	< 77	-2.1(3)
KBr	102	< 77	-1.58(7)
RbBr	310	< 77	-2.03(7)
KI	310	< 20	-3.3(2)
CsCl	15	40	-0.9(7)
CsBr	21	40	-10.1(1.4)

In KCl wurden die HF-Parameter von D_i^0 und H_i^0 gemessen [11]. Der Isotopieeffekt beträgt $\chi_D^H = -0.26(15)\%$. Mit der in dieser Arbeit gemessenen Isotopieverschiebung $\chi_H^{Mu} = -1.24(4)\%$ bei 77 K (Siehe Tabelle 5) und Formel (22) finden wir $\chi_D^H = -0.184(6)\%$. Die Übereinstimmung dieses Resultates mit dem experimentellen Wert bestätigt die Gültigkeit des einfachen Modells und die frühere Annahme, dass die beobachteten Mu-Zustände Zentren des Zwischen-gitterplatzes (Mu_i^0) sein können.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die HF-Isotopieverschiebung für die Proben der NaCl-Struktur vor allem durch die Halogene bestimmt wird, und dass die Verschiebung, d.h. die Stärke des Effektes, mit der Ordnungszahl der Halogenionen zunimmt. Die relativ grosse Verschiebung des HF-Parameters in CsBr lässt vermuten, dass es sich beim beobachteten Mu-Zustand nicht um das zu H_i^0 analoge Zentrum handelt.

7.4 Angeregte Vibrationszustände

In KBr wurden zwei verschiedene Mu-Zustände (Mu^I und Mu^{II}) mit leicht verschiedenen HF Frequenzen festgestellt (Kapitel 10.1). Der bei tiefen Temperaturen ($T < 40$ K) beobachtete Mu^I -Zustand kann mit einem angeregten Mu_i^0 -Vibrationszustand erklärt werden:

In den Alkalihalogeniden konnte unter den H^0 -Zentren nur das H_s^0 -Zentrum in RbCl und KCl in einem angeregten Vibrationszustand beobachtet werden [21]. In der Rechnung des vorangegangenen Kapitels wurde angenommen, dass die H-Isotope (D_i^0 , H_i^0 , Mu_i^0) im Grundzustand ihres Vibrationspotentials sind. Die HF-Frequenz soll nun für ein Mu_i^0 -Atom im ersten angeregten Zustand desselben Vibrationspotentials berechnet werden. Es zeigt sich, dass die HF-Frequenz dieses angeregten Mu_i^0 -Zustandes in KBr mit der HF-Frequenz des beobachteten Mu^I -Zustandes übereinstimmt.

Tabelle 6 : Die berechnete HF-Konstante von Mu in KBr: Die erwartete Mu-HF-Konstante des ersten angeregten Vibrationszustandes stimmt mit jener des experimentell beobachteten Mu^I -Zustandes innerhalb des Fehlers überein.

	Temp.(K)	$\tilde{A}$ (KBr)	
$\langle \tilde{A}_{000}^H \rangle$	< 77	0.9412(4)	[12]
$\langle \tilde{A}_{000}^{Mu^{II}} \rangle$	48	0.926(1)	
$\langle \tilde{A}_{???}^{Mu^I} \rangle$	15	0.909(3)	
$\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle$		0.911(2)	Glg (28)
$\langle \tilde{A}_{110}^{Mu} \rangle$		0.896(3)	Glg (29)

Der erste angeregte Zustand des 3-dimensionalen harmonischen Oszillators wird mit der Funktion Φ_{100} beschrieben.

$$| \Phi_{100}(\vec{r}) |^2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\alpha r^2} \cdot 2\alpha r^2 \cos^2 \vartheta \quad (23)$$

Hier sind $\vec{r} = (r, \varphi, \vartheta)$ die sphärischen Koordinaten der Auslenkung des Mu-Atoms aus der Ruhelage, α ist der in Gleichung (16) definierte Potential-Parameter. Der gemittelte Mu-HF-Parameter $\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle$

des angeregten Zustandes kann in Analogie zur Funktion (17) wie folgt geschrieben werden:

$$\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle = A_0 + A_2 \cdot \frac{5}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{f} m_{Mu}} \quad (24)$$

Der HF-Parameter von Mu im ersten angeregten Zustand unterscheidet sich von jenem des Grundzustandes um:

$$\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle - \langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle = \frac{\hbar A_2}{\sqrt{f} m_{Mu}} = \frac{C}{\sqrt{m_{Mu}}} \quad (25)$$

Die Unbekannte C kann aus der Differenz der HF-Parameter des Grundzustandes von Mu_i^0 und H_i^0 ermittelt werden:

$$\langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle - \langle \tilde{A}_{000}^H \rangle = \frac{3}{2} \frac{\hbar A_2}{\sqrt{f}} \cdot \left[\frac{\sqrt{m_H/m_{Mu}} - 1}{\sqrt{m_H}} \right] = \frac{3}{2} C \cdot \left[\frac{\sqrt{m_H/m_{Mu}} - 1}{\sqrt{m_H}} \right] \quad (26)$$

Der Mu-HF-Parameter des ersten angeregten Vibrationszustandes wird somit:

$$\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle = \langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle + (\langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle - \langle \tilde{A}_{000}^H \rangle) \cdot \frac{2/3 \sqrt{m_H/m_{Mu}}}{(\sqrt{m_H/m_{Mu}} - 1)} \quad (27)$$

Nach einsetzen des Massenverhältnisses findet man das einfache Resultat:

$$\langle \tilde{A}_{100}^{Mu} \rangle \simeq 2 \langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle - \langle \tilde{A}_{000}^H \rangle \quad (28)$$

Der HF-Parameter von Müonium im ersten angeregten Vibrationszustand kann aus den experimentellen HF-Daten des Grundzustandes von Mu_i^0 und H_i^0 berechnet werden. In Tabelle 6 wurden die Zeilen 4 und 5 mit den Daten der Zeilen 1 und 2 berechnet. Die gemessene HF-Frequenz des in Kapitel 10.1 beschriebenen Mu^I -Zustandes von KBr stimmt innerhalb des Fehlers mit der berechneten HF-Frequenz des angeregten Mu_i^0 -Zustandes überein. Diese Übereinstimmung bestätigt, dass die beiden Zustände eventuell identisch sind.

Zum Vergleich ist in Tabelle 6 auch noch der HF-Parameter von Mu_i^0 im zweiten angeregten Vibrationszustandes (110) angegeben. Die Berechnung erfolgt analog zu der des ersten angeregten Zustandes.

$$\langle \tilde{A}_{110}^{Mu} \rangle \simeq 3 \langle \tilde{A}_{000}^{Mu} \rangle - 2 \langle \tilde{A}_{000}^H \rangle \quad (29)$$

7.5 Die Hyperfein-Wechselwirkung von Mu als Funktion der Temperatur

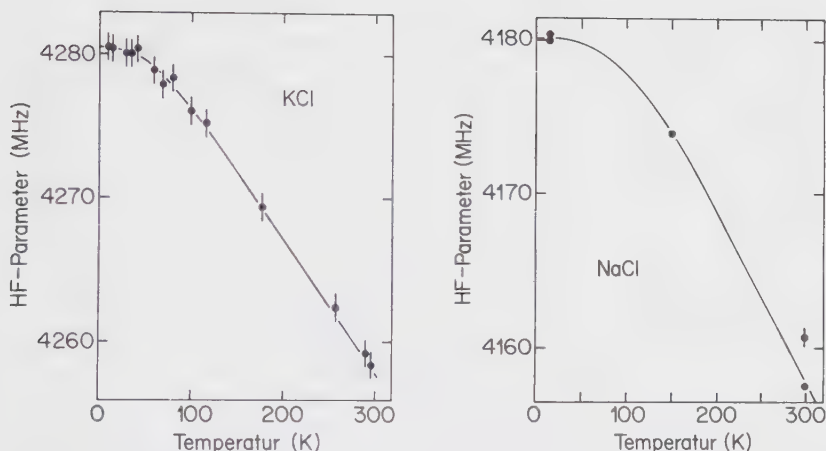
Die HF-Wechselwirkung von Mu zeigt für alle Alkalihalogenide, die als Funktion der Temperatur untersucht worden sind, eine schwache Temperaturabhängigkeit. Sie kann mit einem Debye-Modell der Mu-Phonon-Wechselwirkung beschrieben werden [1,44].

$$\nu_0(T) = \nu_0(0)[1 - C(\frac{T}{\theta_D})^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx] \quad (30)$$

$\nu_0(T)$ ist die Mu-HF-Frequenz bei der Temperatur T, θ_D ist die Debye-Temperatur des Kristalls. Der Parameter C ist ein Mass für die lineare Temperaturabhängigkeit des HF-Parameters bei Temperaturen über θ_D . Die an die experimentellen Daten angepassten Parameter von Funktion (30) sind in Tabelle 7 für einige Kristalle zusammengestellt. Da bei allen untersuchten Kristallen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, nur wenig Messpunkte vorliegen, ist die Bestimmung der Debye-Temperatur sehr schwierig. In Figur 18 und 20 sind die entsprechenden HF-Frequenzen für Mu in KCl, NaCl und KBr dargestellt. Ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten des HF-Parameters wurde für Mu in Ge und Mu* in Si [42,43] und H_i^0 in CaF_2 [45] beobachtet.

Tabelle 7 : Die an die experimentellen Daten angepassten Parameter des Debye-Modells. Für $T \gg \theta_D$ ist $d\nu_0/dT = -C\nu_0(0)/(3\theta_D)$.

	$\nu_0(0)(\text{MHz})$	C	$\frac{d\nu_0}{dT}$ (kHz/K)	θ_D (K)	$\theta_D^{[40]}$	
KCl	4280.6(2)	0.0159(15)	-99(12)	229(17)	236	[1]
KBr	4135.0(1.1)	0.025(14)	-79(53)	438(168)	173	
NaCl	4180.1(5)	0.037(14)	-126(55)	410(91)	321	
RbCl			-119(9)		168	
RbI			-182(9)		108	
Ge	2359.5(2)	0.27(7)	-778(275)	273(25)		[42]

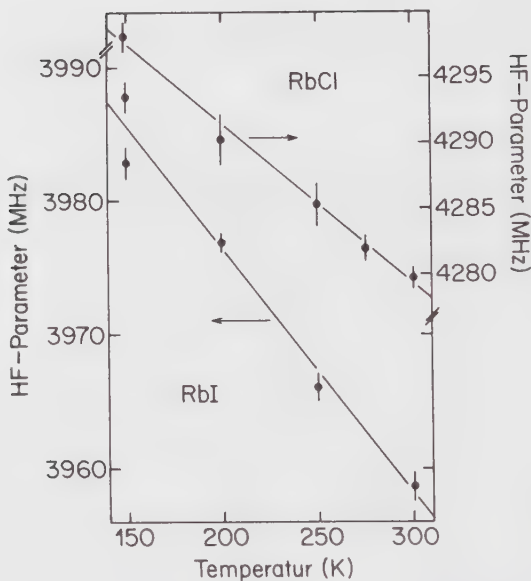


Figur 18: Die HF-Frequenz von Mu in KCl und NaCl als Funktion der Temperatur. Die Kurven zeigen die Anpassung von Funktion (30) an die experimentelle HF-Frequenz.

Zum Vergleich sind in der Tabelle die aus der spezifischen Wärme und der Elastizitätskonstante berechneten Debye-Temperaturen angegeben [40].

Für RbCl und RbI konnte die bei Temperaturen über θ_D lineare Temperaturabhängigkeit der HF-Frequenz bestimmt werden (Bild 19). dv_0/dT ist für Mu in RbI doppelt so gross wie für Mu in KCl. Noch extremer ist der Unterschied für Mu in Ge. Die Temperaturabhängigkeit der HF-Frequenz von Mu in Ge ist etwa siebenmal stärker als jene von Mu in KCl.

Die HF-Frequenz von Mu in NaF hat als Funktion der Temperatur ein Maximum, wie es auch für Mu in Si beobachtet wurde [42]. Dieses Verhalten konnte für Si mit der Diffusion des Mu-Atoms zwi-

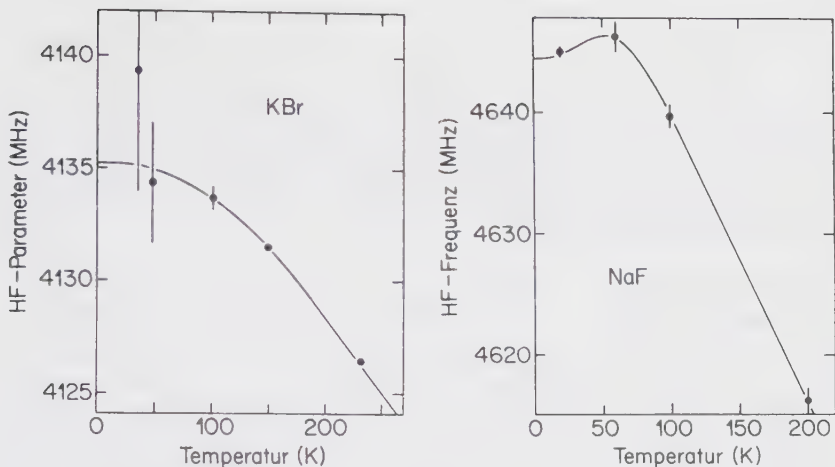


Figur 19: Die für Temperaturen über θ_D lineare Temperaturabhängigkeit der HF-Frequenz von RbCl und RbI.

schen zwei leicht verschiedenen Plätzen interpretiert werden. Für NaF sind bis heute jedoch zu wenig Messungen vorhanden, um eine quantitative Aussage machen zu können. Es wäre wünschenswert, NaF daraufhin zu untersuchen, ob in dieser Probe wie in KBr zwei verschiedene Mu-Zustände beobachtet werden können.

8 Die Super-Hyperfein-Wechselwirkung im Experiment

Die Alkalihalogenide sind die einfachsten kristallinen Verbindungen, die viele Kerne mit magnetischen Momenten besitzen. Sie sind geeignet, um Mu in einer Umgebung, in der die SHF-Wechselwirkung eine wesentliche Rolle spielt, zu beobachten. Die Kernspins der Alkalihalogenide sind in Tabelle 8 zusammengefasst.



Figur 20: Links: Die HF-Frequenz von Mu in KBr als Funktion der Temperatur. Die Kurve zeigt die Anpassung von Funktion (30) an die experimentelle HF-Frequenz. Rechts: Die temperaturabhängige HF-Frequenz von Mu in NaF zeigt ein Maximum, wie es schon für Mu in Si beobachtet wurde. Die eingezeichnete Linie ist eine grafische Hilfe.

Tabelle 8 : Die Spins der Alkali- und Halogen- Kerne in Einheiten von $\hbar$. In der zweiten Zeile ist die natürliche Häufigkeit der entsprechenden Isotope angegeben.

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
3/2	3/2	3/2	5/2	7/2	1/2	3/2	3/2	5/2
92.57%	100.%	93.08%	72.80%	100.%	100.%	75.40%	50.57%	100.%

Mit der ENDOR Technik kann die SHF-Wechselwirkung für die H_i^0 -Zentren in den Alkalihalogeniden bis zur dritten Kern-Schale aufgelöst werden [12]. In der μ SR-Technik führt die SHF-Wechselwirkung zu einer Verbreiterung der beobachteten Präzessionslinien, die im Extremfall die Beobachtung von Mu verunmöglicht. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, kann diese Linienverbreiterung durch ein zum Müonspin transversal angelegtes Magnetfeld unterdrückt wer-

den.

Die Grössenordnung der SHF-Wechselwirkung kann durch die gemessene und mit der Theorie verglichenen Feldabhängigkeit der Linienbreite abgeschätzt werden. *Avoided level crossing* (ALC) und *Radio Frequency Magnetic Resonance* (RFR) sind zwei neue, sich zur Zeit in Entwicklung befindende μ SR-Techniken, die auf diesem Gebiet einen grossen Fortschritt versprechen.

Untersuchungen an den H_i^0 -Zentren in den Alkalihalogeniden haben gezeigt, dass der dominierende Beitrag der SHF-Wechselwirkung von den Halogenionen der ersten Schale herrührt. Für die Abschätzung der experimentellen SHF-Wechselwirkung von Mu_i^0 in KCl beschränken wir uns deshalb auf die vier nächsten Cl^- -Nachbarn des Zentrums. Mit einer Störungsrechnung wurde in Kapitel 3.2 die Feldabhängigkeit der Linienbreite Δ_i abgeschätzt (Funktion 13). Die Linienbreite Δ_i kann mit Berücksichtigung einer kleinen, feldunabhängigen Relaxationsrate λ_0 somit wie folgt geschrieben werden:

$$\Delta_i = k \sin^2 \alpha + \lambda_0 \quad (31)$$

$$k = \sqrt{a_i^2 + 2b_i^2} \sqrt{\Sigma M^2 f(M)} = \sqrt{a_i^2 + 2b_i^2} \sqrt{5}$$

Mit der - wie wir noch sehen werden - nicht ganz korrekten Annahme, dass Mu_i^0 in KCl bei 14 K lokalisiert ist, passen wir diese Funktion an die gemessene Linienbreite an. Für die freien Parameter findet man $k = (81 \pm 24)$ MHz und $\lambda_0 = 0 \pm 1 \mu s^{-1}$. Die mit diesen Werten berechnete Grössenordnung der SHF-Parameter für Mu_i^0 in KCl ist:

$$\sqrt{a_{Mu_i}^2 + 2b_{Mu_i}^2} = 36.2 \pm 11 \text{ MHz}$$

Andererseits sind die SHF-Parameter von H_i^0 und D_i^0 in KCl bekannt [12]:

$$\begin{aligned} a(H_i^0) &= 23.74 \text{ MHz} \\ b(H_i^0) &= 6.71 \text{ MHz} \\ a(D_i^0) &= 23.13 \text{ MHz} \\ b(D_i^0) &= 6.64 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Durch sie können mit einer einfachen Überlegung die SHF-Parameter von Mu_i^0 extrapoliert werden:

Wie der HF-Parameter bestehen auch die SHF-Parameter a und b aus einer statischen und einer dynamischen Komponente. Der statische Anteil ist für alle H-Isotope konstant. Analog zur Berechnung des Isotopieeffektes der HF-Wechselwirkung können die SHF-Parameter in folgender Form geschrieben werden:

$$a_j = a_0 + a_2 \langle r^2 \rangle_j$$

$$b_j = b_0 + b_2 \langle r^2 \rangle_j$$

Die mittlere quadratische Auslenkung des Isotopes 'j' ist nach Gleichung (18) proportional zum reziproken Wert des Vibrationspotential-Parameters α_j . Aus der Isotopieverschiebung der SHF-Parameter von H_i^0 und D_i^0 in KCl konnte ein Potentialparameter bezüglich a und einer bezüglich b bestimmt werden [11]. Es sind: $\alpha_H(a) = 5.3a_0^{-2}$ und $\alpha_H(b) = 3.5a_0^{-2}$ und es gilt: $\alpha_D = \sqrt{2}\alpha_H$. Mit diesen Angaben können die oben stehenden Gleichungssysteme nach a_0, a_2, b_0, b_2 aufgelöst werden. Mit $\alpha_{Mu} = \alpha_H/3$ folgt:

$$a(Mu_i^0) = 27.9 \text{ MHz}$$

$$b(Mu_i^0) = 6.95 \text{ MHz}$$

$$\sqrt{a_{Mu_i}^2 + 2b_{Mu_i}^2} = 29.6 \text{ MHz}$$

Diese aus den H_i^0 - und D_i^0 Werten extrapolierten SHF-Parameter für Mu_i^0 stimmen mit dem oben experimentell gefundenen Wert trotz der dabei gemachten groben Näherung recht gut überein.

Nun untersuchen wir die SHF Parameter noch unter der Annahme, dass der in KCl beobachtete Mu Zustand ein *substitutionelles* Zentrum ist.

Für substitutionelle Mu-Atome in KCl gilt nach Gleichung (13):

$$k = \sqrt{a_s^2 + 2b_s^2} \cdot \sqrt{15/2}$$

Mit dem oben erwähnten experimentellen Wert für k finden wir für den angeblich substitutionellen Platz in KCl:

$$\sqrt{a_{Mu_s}^2 + 2b_{Mu_s}^2} = 30 \pm 9 \text{ MHz}$$

Dieser experimentelle Wert steht in grosser Diskrepanz zu den SHF-Parametern von substitutionellem Wasserstoff (H_s^0) in KCl. Für H_s^0 ist $\sqrt{a_{H_s}^2 + 2b_{H_s}^2} = 0.4 \text{ MHz}$ [19].

Die grosse Diskrepanz zwischen den experimentellen SHF-Parametern von Mu und H_s^0 sowie die gute Übereinstimmung der SHF-Parameter von Mu mit jenen von H_i^0 und D_i^0 sind ein eigentlicher Beweis dafür, dass der beobachtete Mu-Zustand das zu H_i^0 analoge Mu_i^0 -Zentrum (am Zwischengitterplatz) ist.

9 Diffusion von Müonium in KCl und RbCl

Nachdem auf verschiedenen Wegen gezeigt werden konnte, dass der in den Alkalihalogeniden beobachtete Mu-Zustand ein interstitielles Zentrum ist, wird in diesem Kapitel die Mu-Diffusion behandelt. Diese zeigt gegenüber H_i^0 einen starken Isotopieeffekt, der mit einem einfachen Modell verstanden werden kann.

9.1 Linienverengung durch Bewegung

Wasserstoff und Müonium haben die gleiche elektronische Struktur. Die Grundzustandsenergie $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ von Mu am Zwischengitterplatz ist - wenn man ein harmonisches Vibrationspotential voraussetzt - dreimal so gross wie jene von Wasserstoff ($m_{Mu} = 1/9 m_H$). Die klassische Diffusionsbarriere für Mu ist somit geringer als jene von H, und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Potentialbarriere durchtunnelt, nimmt mit kleiner werdenden Masse zu. Ein Isotopieeffekt in der Diffusionsrate ist deshalb zu erwarten. Wasserstoff ist in den Alkalihalogeniden bei tiefen Temperaturen lokalisiert.

Das H_i^0 -Zentrum in KCl ist bis 120 K stabil [24], in KI beginnt H_i^0 bei 95 K zu diffundieren [13].

Die Diffusion von H kann experimentell unter zwei Aspekten gemessen werden:

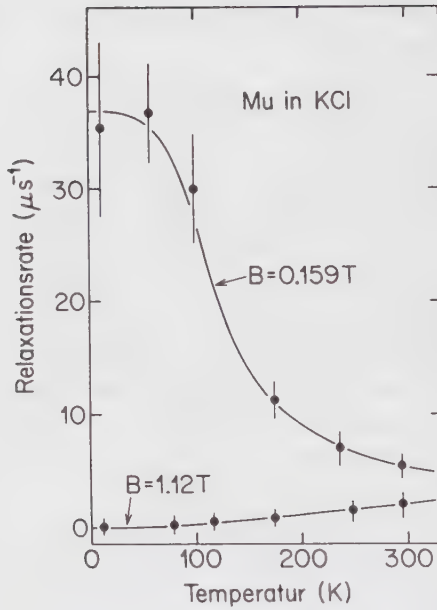
Entweder beobachtet man die zeitliche Entwicklung einer sich noch nicht im Gleichgewicht befindenden Verteilung der H-Atome, oder man studiert die Diffusion im Gleichgewichtszustand. In Experimenten der ersten Art bedient man sich makroskopischer Methoden, wie z.B. der Widerstandsrelaxation- oder der Wärmetransport-Messung. Für Experimente mit einer H-Verteilung im Gleichgewichtszustand benutzt man mikroskopische Methoden, z.B. die NMR-Technik. Die Bestimmung der Mu-Diffusion unterscheidet sich gegenüber jener von Wasserstoff dadurch, dass sich im ganzen Kristall gleichzeitig höchstens *ein* Mu-Atom befindet.

Unsere μ SR-Untersuchungen der Diffusion von Mu in den Alkalihalogeniden beschränken sich bis heute im wesentlichen auf KCl. Drei verschiedene experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass Mu in KCl selbst bei 15 K diffundiert:

Für KCl und NaCl wurden μ SR-Experimente an Einkristallen *und* Pulverproben durchgeführt. Für Temperaturen unter 150 K sind die Ergebnisse der Pulver- und Einkristall-Proben identisch. Bei hohen Temperaturen ($\simeq 300$ K) kann Mu jedoch nur in den Einkristallen beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt sich eventuell mit der bei steigender Temperatur schneller werdenden Diffusion erklären.

Eine zweite und genauere Information über die Mu-Diffusion erhält man aus der Linienbreite der μ SR-Präzessionssignale. Wie schon gezeigt wurde, führt die SHF-Wechselwirkung zu einer Linienverbreiterung, die mit einem externen Magnetfeld unterdrückt werden kann (Kapitel 3.2). Für interstitielles Mu in KCl wird im statischen Fall die gaussförmigen Linienbreite Δ , mit der Funktion (13) beschrieben.

Im dynamischen Fall wird für die schnell diffundierenden Mu-Atome eine Lorentzform der Präzessionslinien und eine exponentielle



Figur 21: Motional narrowing: Bei hoher Temperatur (schnelle Diffusion) wird die SHF-Wechselwirkung ausgemittelt. Die beobachtete Linienbreite nimmt ab.

Depolarisierungsfunktion $e^{-\lambda t}$ im Zeitraum erwartet. Für die Relaxationsrate λ tritt der unter dem Namen "motional narrowing" bekannte Effekt ein. Dabei nimmt die beobachtete Linienbreite mit zunehmender Sprungrate $\Lambda = 1/\tau_c$ ab, weil die SHF-Wechselwirkung durch die schnelle Diffusion der Mu Atome ausgemittelt wird. Dieses Verhalten ist für Mu in KCl in Figur 21 dargestellt. Das externe Magnetfeld für die Messung der temperaturabhängigen Relaxationsrate betrug 0.159 Tesla. Die dynamische Linienbreite λ und die statische Linienbreite Δ sind durch folgende Beziehung miteinander verbunden [52]:

$$\lambda = 4\pi^2 \Delta^2 \tau_c \quad (32)$$

τ_c ist die mittlere Verweilzeit des Mu-Atoms auf einem Platz. Durch die Substitution von Δ mit Gleichung (12) und mit Berücksichtigung

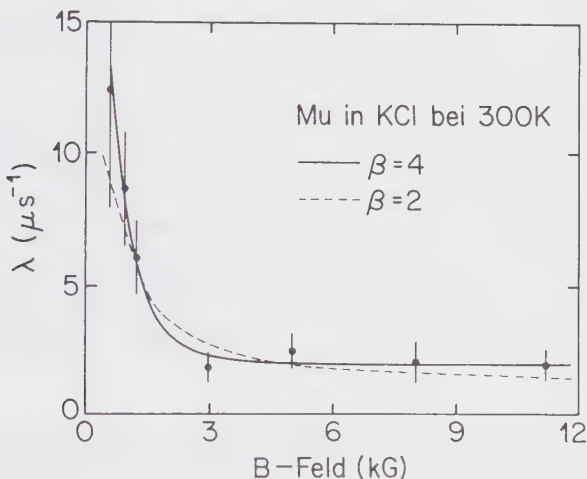
einer kleinen, feldunabhängigen Relaxationsrate λ_0 folgt:

$$\lambda = q \sin^\beta \alpha + \lambda_0 \quad (33)$$

$\sin^\beta \alpha$ ist eine mit steigendem Magnetfeld monoton fallende Funktion (Gleichung 7). Für den dynamischen Fall ($\pi\tau_c\Delta \ll 1$) ist $\beta = 4$ und

$$q = 4\pi^2(a^2 + 2b^2)\Sigma M^2 f(M) \cdot \tau_c \quad (34)$$

Mit einer ähnlichen Gleichung (Vergleiche (31)) haben wir schon die statische Linienbreite beschrieben. In jenem Fall war jedoch $\beta=2$. Figur 22 zeigt die gemessene feldabhängige Relaxationsrate von Mu



Figur 22: Die Relaxationsrate von Mu in KCl als Funktion des B-Feldes bei 300 K. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind die Anpassung der Funktion 33 mit $\beta = 4$ und $\beta = 2$ für den dynamischen und statischen Fall. Die Anpassung mit $\beta = 4$ ist wesentlich besser als jene mit $\beta = 2$.

in KCl bei 300 K. Die eingezeichneten Linien zeigen die Anpassung von Funktion (33) mit $\beta = 2$ und $\beta = 4$ an die experimentellen Werte. Sehr ähnliche Bilder haben wir für die Temperaturen von 30 K und 14 K erhalten. In Tabelle 9 sind die angepassten Parameter q und λ_0 für $\beta = 4$ zusammengefasst. Die Anpassung mit $\beta = 4$ ist viel besser. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das dynamische Verhalten von Mu in KCl. Wird β als freier Parameter

behandelt, so ergibt die Anpassung der Funktion die in Tabelle 9 aufgezeigten Werte, die für KCl alle sehr nahe bei $\beta = 4$ liegen. Die feldunabhängige Relaxationsrate λ_0 ist für 300 K wesentlich höher als für die tiefen Temperaturen. Dies ist der dritte Hinweis auf das dynamische Verhalten von Mu in KCl. Das bei hohen Temperaturen rasch diffundierende Mu-Atom findet in kurzer Zeit eine Störstelle des Kristalls, bei der es lokalisiert und relaxiert wird. Eine alternative Erklärung ist, dass das Mu-Atom bei hohen Temperaturen einem thermisch angeregten Übergang zu einem anderen Zustand unterworfen ist, und dass sich die so verkürzte Lebensdauer des Mu-Atoms in der beobachteten Linienverbreiterung äussert.

Die Hüpfgrate $\Lambda = 1/\tau_c$ in Tabelle 9 wurden aus q mit Hilfe von Funktion (34) berechnet. Dabei nützt uns wieder die Tatsache, dass die SHF-Parameter a und b für die vier Halogenionen der ersten Schale wesentlich grösser sind als jene der Alkaliionen. In KCl sind die Verhältnisse $a(Cl)/a(K) = 24$ und $b(Cl)/b(K) = 15$ [12]. Als Näherung betrachten wir also nur die vier nächsten Cl^- -Nachbarn mit Kernspin $J=3/2$ (Tabelle 8). Die für Gleichung (34) benutzten SHF-Parameter von Mu_i^0 in KCl sind in Kapitel 8 anhand der H_i^0 - und D_i^0 -Daten extrapoliert worden ($a_{KCl}^{Mu} = 27.9$ MHz, $b_{KCl}^{Mu} = 7.0$ MHz).

Tabelle 9: Die angepassten Parameter der Funktion (33) mit $\beta=4$ für Mu in KCl und RbCl. Die Sprungrate $\Lambda = 1/\tau_c$ wurde aus q mit den SHF-Parametern $a=27.9$ MHz und $b=7.0$ MHz berechnet.

	Temp. (K)	q (μs^{-1})	λ_0 (μs^{-1})	$1/\tau_c$ (μs^{-1})	β
KCl	300.	163(15)	2.1(2)	1061(89)	4.2(1.7)
KCl	30.	546(61)	0.82(27)	316(31)	4.2(0.7)
KCl	14.	894(104)	1.08(38)	194(21)	3.9(0.8)
RbCl	200.	429(111)	0(3)		2.1(9)

Mu in RbCl zeigt bei 200 K ein statisches Verhalten: Die Anpassung der Funktion (33) an die gemessene feldabhängige Relaxations-

rate ist mit $\beta = 2$ bedeutend besser als mit $\beta = 4$. Der angepasste freie Parameter β zeigt statisches Verhalten, die feldunabhängige Relaxationsrate λ_0 ist null. Dieses Resultat steht in Widerspruch zu den H_i^0 -Untersuchungen in RbCl [20].

9.2 Die Potentialbarriere

Anhand der beobachteten Diffusionsrate von Mu in KCl kann die Höhe der Potentialbarriere zwischen zwei Zwischengitterplätzen und die Vibrationsfrequenz des Mu-Atoms mit einem sehr einfachen Modell bestimmt werden. Das Ergebnis stimmt mit den Werten der H_i^0 -Untersuchungen [11] gut überein:

Zwei Effekte tragen zur Sprungrate $\Lambda = 1/\tau_c$ von Mu in KCl bei: Thermisch angeregt überspringen die Mu-Atome die Potentialbarriere, die sie vom nächsten Zwischengitterplatz trennt, und das Mu-Atom hat dank seiner geringen Masse ($m_{Mu} = 1/9 m_H$) die Möglichkeit, die Potentialbarriere aus dem Grundzustand zu durchtunneln. Die gesamte Sprungrate Λ kann als Summe der beiden Effekte betrachtet werden.

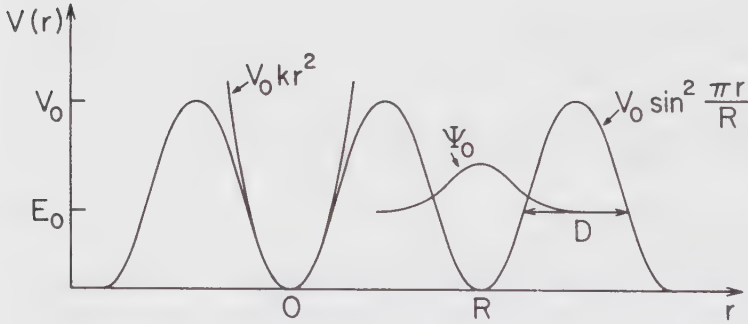
$$\Lambda = \Lambda_T + \Lambda_0 e^{-(V_0 - E_0)/kT} \quad (35)$$

Die Tunnelrate Λ_T ist von der Temperatur unabhängig. Der zweite Term in Gleichung (35) beschreibt die thermisch angeregte Sprungrate. V_0 ist die Höhe der Potentialbarriere und $E_0 = (1/2)h\nu_0$ die Grundzustandsenergie des vibrierenden Mu- oder H Atoms. Die Exponentialfunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass die Vibrationsenergie eines Mu- oder H-Atoms über der Barriere liegt. Λ_0 ist die Zahl der Versuche pro Sekunde eines Atoms, die Barriere zu überschreiten. Ein interstitielles Mu-Atom hat in den Kristallen der NaCl-Struktur sechs benachbarte (freie) Zwischengitterplätze. Da das Mu-Atom in den drei Dimensionen mit der Vibrationsfrequenz ν_0 schwingt, versucht es pro Sekunde $6\nu_0 \cdot 1s$ mal die Barriere zu durchdringen oder zu überschreiten. Eine oft benutzte Form des

Potentials V ist:

$$V(r) = V_0 \sin^2 \frac{\pi r}{R} \quad (36)$$

Der Abstand der Zwischengitterplätze in KCl ist $R=3.147 \text{ \AA}$. Für kleine Auslenkungen stimmt dieses Potential mit dem harmonischen Potential $V(r) = \frac{V_0 \pi^2}{R^2} \cdot r^2$ überein. Die Vibrationsfrequenz ν_0 und die



Figur 23: Das angenommene H- und Mu-Potential zwischen zwei Zwischengitterplätzen. Die μ SR-Experimente ergeben für KCl eine Höhe der Potentialbarriere von $V_0 = 415 \text{ meV}$.

Vibrationsamplitude x_0 von Mu im Grundzustand dieses harmonischen Potentials sind:

$$\nu_0 = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{V_0}{2m}} \quad x_0^2 = \frac{\hbar R}{\pi \sqrt{2mV_0}} \quad (37)$$

Für $x_0 \ll R$ ist die so bestimmte Vibrationsfrequenz eine sehr gute Näherung. Die gemachte Voraussetzung ist, wie gleich noch gezeigt werden soll, sehr gut erfüllt. Mit den Beziehungen (35) und (37) wird die thermisch angeregte Sprungrate für Mu:

$$\Lambda - \Lambda_T = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{V_0}{2m_{Mu}}} e^{-(V_0 - E_0)/kT} \quad E_0 = \frac{h}{2R} \sqrt{\frac{V_0}{2m_{Mu}}} \quad (38)$$

Wir nehmen an, dass Λ_T bei 14 K die Diffusionsrate dominiert ($\Lambda_T \approx 190 \mu s^{-1}$). Die experimentelle, thermisch angeregte Sprungrate von

Mu in KCl bei 300 K ist somit $\Lambda - \Lambda_T \simeq 871 \mu s^{-1}$. Die Höhe der Potentialbarriere lässt sich nun mit Gleichung (38) berechnen. Wir finden:

$$V_0 = 415 \text{ meV}$$

Die so bestimmte Potentialhöhe V_0 ist von Λ_T nahezu unabhängig. Für die Diffusion von H_i^0 in KCl wurde eine Aktivierungsenergie $U=200(20) \text{ meV}$ gemessen [24]. Der entsprechende experimentelle Wert für Mu_i^0 ist $V_0 - E_0 = 327 \text{ meV}$. Die diesem Potential entsprechende Vibrationsfrequenz und Vibrationsamplitude von Mu sind:

$$\nu_0^{Mu} = 4.2 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$x_0^{Mu} = 0.46 \text{ \AA}$$

ν_0^{Mu} kann mit dem Potentialparameter α_H (Gleichung 16) von H_i^0 in KCl verglichen werden [11]. Aus der Isotopieverschiebung der SHF-Parameter a und b von H_i^0 und D_i^0 konnten zwei leicht verschiedene Potentialparameter α_H bestimmt werden (vergleiche Kapitel 8) [11]. Es sind $\alpha_H(a) = 18.87 \text{ \AA}^{-2}$ und $\alpha_H(b) = 12.46 \text{ \AA}^{-2}$.

Für Mu ist $\alpha_{Mu} = \alpha_H/3$ und die daraus ermittelten Mu-Vibrationsfrequenzen sind $\nu_0^{Mu} = (\alpha_{Mu} \hbar) / (2m_{Mu}) = 3.70 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ bzw. $5.6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$.

Die gute Übereinstimmung von α_H mit der experimentellen Vibrationsfrequenz ν_0^{Mu} lässt keinen Zweifel frei, dass es sich beim beobachteten Mu-Zustand um den zu H_i^0 analogen Zustand Mu_i^0 handelt.

9.3 Der Tunneleffekt von Mu und H in KCl

In Kapitel 9.2 wurde für Mu in KCl eine Tunnelrate $\Lambda_T \leq 190 \mu s^{-1}$ angenommen. Es zeigt sich, dass das aus der thermisch angeregten Sprungrate hergeleitete Potential mit der beobachteten Tunnelrate verträglich ist:

Die Tunnelrate Λ_T kann wie folgt abgeschätzt werden: Der Transmissionskoeffizient T ist die Zahl der erfolgreichen Versuche des Atoms die Barriere zu durchdringen im Verhältnis zur Zahl der gesamten Durchdringungsversuche (z.B: [35]). Die Zahl der Durchdringungsversuche pro Sekunde ist $6\nu_0 \cdot 1s$. Die erwartete Tunnelrate wird somit $\Lambda_T = 6\nu_0 T$.

$$T \simeq \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m[V(r) - E_0]} dr\right) \quad (39)$$

$V(r)$ ist die Potentialbarriere, E_0 die Energie des Atoms der Masse m in seinem Vibrationsgrundzustand und $(r_2 - r_1)$ die Länge des Weges durch die Barriere. Wählt man für $V(r)$ das mit Gleichung (36) definierte Potential und für V_0 den im obigen Kapitel gefundenen Wert, so ist die berechnete Tunnelrate für Mu $\Lambda_T^{Mu} = 250\mu s^{-1}$. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit der bei tiefen Temperaturen beobachteten Sprungrate.

Für dieselbe Potentialbarriere ist die Tunnelrate von Wasserstoff $\Lambda_T^H = 10^{-15}\mu s^{-1} = \text{Null}$. Das heisst: ein H-Atom am Zwischengitterplatz tunnelt nicht. Dieses Ergebnis stimmt mit der schon erwähnten experimentellen Tatsache überein, dass H in den Alkalihalogeniden bis hin zu hohen Temperaturen lokalisiert ist. Wir stellen also fest, dass der in der Diffusion beobachtete Isotopieeffekt in erster Linie durch die verschiedenen Tunnelraten und erst in zweiter Linie durch die verschiedenen Grundzustandsenergien von H und Mu bestimmt wird.

9.4 Ein zweites Modell

Der gemessenen, temperaturabhängigen Sprungrate von Mu in KCl kann ein modifiziertes Arrheniusgesetz angepasst werden. Die Abweichung vom reinen Arrheniusgesetz wird mit der temperaturunabhängigen Tunnelrate Λ_T beschrieben.

$$\Lambda = \Lambda_T + \Lambda_0 e^{-U/kT} \quad (40)$$

Mit den in Tabelle 9 angegebenen Sprungraten für Mu in KCl können die drei Parameter bestimmt werden:

$$\begin{aligned}\Lambda_T &= 182 \mu s^{-1} \\ \Lambda_0 &= 1083 \mu s^{-1} \\ U &= 5.4 \text{ meV}\end{aligned}$$

Die Tunnelrate Λ_T dieses sehr einfachen Modells stimmt mit dem im obigen Kapitel gefundenen Wert sehr gut überein. Die Mu-Sprungrate wird in diesem Modell für Temperaturen unter 35 K von der Tunnelrate dominiert. Die Aktivierungsenergie U ist in guter Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert von Morozumi *et al.* [29], die anhand der gemessenen Spin-Fliprate und der chemischen Lebensdauer von Mu in KCl eine mit dem Arrheniusgesetz beschriebene Temperaturabhängigkeit der Diffusionsrate mit $U=3$ meV beobachtet haben. Da uns Mu-Sprungraten in KCl nur für drei Temperaturen zur Verfügung stehen, sind wir auf die Interpretation mit diesen einfachen Modellen beschränkt. Es ist jedoch erstrebenswert die Untersuchungen der Mu Diffusion in KCl z.B. im Rahmen einer Diplomarbeit weiterzutreiben.

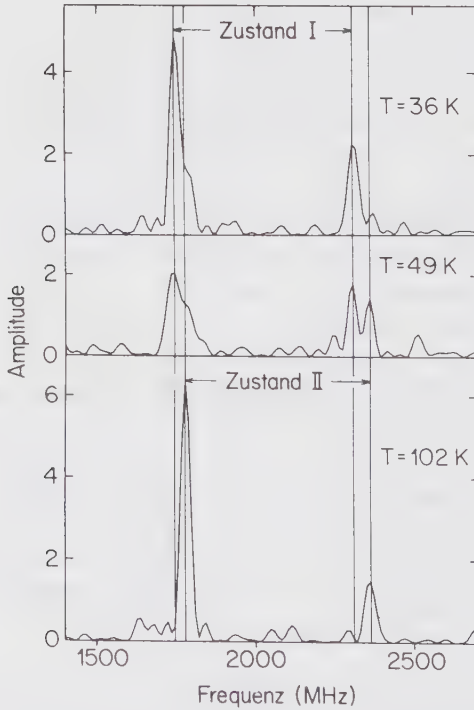
10 Entstehung und Zerfall von Müonium

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse der temperaturabhängigen Mu-Untersuchungen dargestellt und interpretiert werden. Von besonderem Interesse sind zwei verschiedene temperaturabhängige Mu Zustände in KBr und der in RbI, LiF und NaI beobachtete ($Mu \rightarrow \mu^+$)-Übergang.

10.1 Zwei Müonium Zustände in KBr und KCl

In KBr wurden simultan zwei verschiedene Mu-Zustände beobachtet. Figur 24 zeigt die Frequenzspektren von Mu in KBr bei den Temperaturen von 36, 49 und 102 K. Für Temperaturen unterhalb von

40 K wird nur ein Zustand, wir nennen ihn Mu^I , mit einer HF-Frequenz von 4.017 GHz beobachtet. Mu^I ist sehr kurzlebig. Die Relaxationsrate λ ist grösser als $60 \mu s^{-1}$. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität dieses Mu-Zustandes ab und ein zweiter Zustand, Mu^{II} , mit einer um 2% grösseren HF-Frequenz (4.133 GHz) wird sichtbar. Durch eine weitere Temperaturerhöhung verschwindet Zustand I völlig, und die Amplitude des Zustandes II nimmt weiter zu.



Figur 24: Frequenzspektren von Mu in KBr bei drei verschiedenen Temperaturen. Der thermisch aktivierte Müoniumübergang ($Mu^I \rightleftharpoons Mu^{II}$) ist deutlich erkennbar.

Der Vergleich mit den Mu-Zentren der anderen Alkalihalogenide lässt vermuten, dass der Mu^{II} -Zustand dem interstitiellen Mu_i^0 -

Zentrum identisch ist (Figur 15).

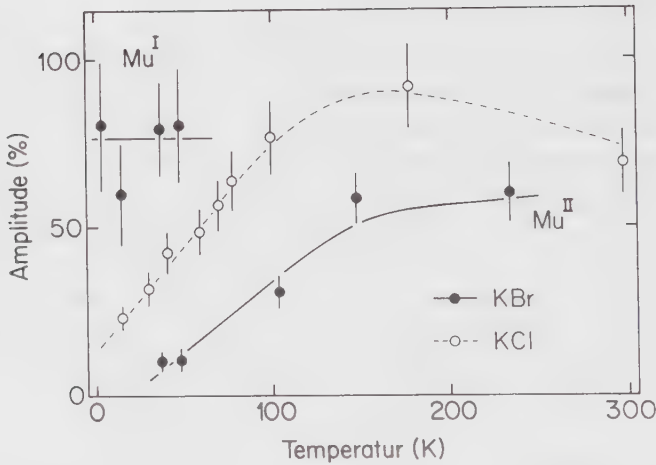
Über die Natur des Mu^I -Zustandes kann bis heute nur spekuliert werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass es sich dabei um ein Müonium-Zentrum an einem Gitterplatz handelt. Die hohe Bildungsrate von Mu^I kann mit einem substitutionellen Zentrum nicht erklärt werden. Auch erwartet man kaum, dass das implantierte Müon in so kurzer Zeit ($t < 1/(2 \text{ GHz})$) eine Leerstelle finden kann. Für ein Mu -Zentrum an einer Leerstelle erwartet man einen HF-Parameter, der wie bei H über dem Wert des Zwischengitterzentrums liegt. Die HF-Frequenz von Mu^I ist jedoch kleiner als jene des Mu^{II} -Zentrums von dem man annimmt, es sei dem Mu_i^0 -Zustand identisch.

In den Alkalihalogeniden konnten zwei verschiedene Positronium-Zustände (e^+e^-) am Zwischengitterplatz beobachtet werden [2]: Ein "self-trapped"-Zentrum, welches das Gitter in seiner Umgebung verformt, und ein "non-self-trapped"-Zentrum, das kohärent durch das Gitter diffundiert. Bei höheren Temperaturen geht das "non-self-trapped"-Zentrum zu einem "self-trapped"-Zentrum über. Im dazu analogen Mu -Modell wäre Mu^{II} das "self-trapped"-Zentrum. Der leicht höhere HF-Parameter des Mu^{II} -Zustandes könnte dann mit der Gitterverformung interpretiert werden. Dass Müonen in Metall verzögert den "self-trapped" Zustand annehmen, ist bekannt [4,5].

Die Temperaturabhängigkeit der Amplituden und Relaxationsraten von Mu in KBr sind in Figur 25 dargestellt. Die ausgezogenen Linien sind angepasste Kurven eines Übergang-Modells [6], in welchem Mu^I einen thermisch aktivierten Übergang zum Mu^{II} -Zustand macht. Die Temperaturabhängigkeit der Übergangsrate beschreibt man oft mit dem Arrheniusgesetz:

$$\Lambda(T) = \Lambda_{\infty} e^{-E_a/kT} \quad (41)$$

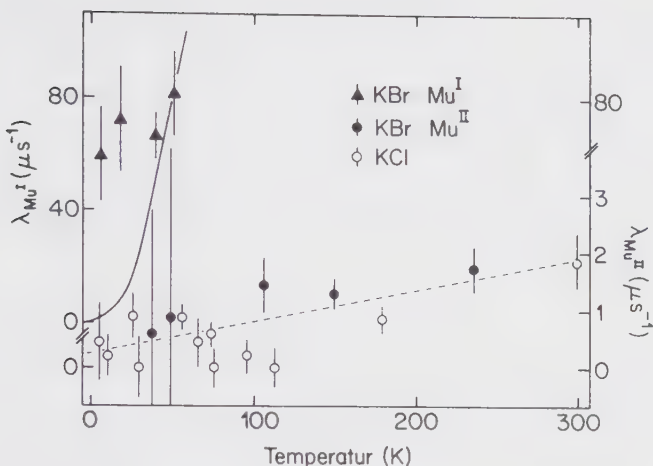
Weiter wird angenommen, dass der Mu^{II} -Zustand anfänglich unbesetzt ist, und dass der Elektronspin beim Übergang erhalten bleibt. Ein kohärentes Präzessionssignal des Mu^{II} -Zustandes wird nur sichtbar, wenn die Übergangsrate grösser als die Differenz der Präzessi-



Figur 25: Die normalisierten Amplituden der beiden Mu-Zustände in KBr als Funktion der Temperatur. Als Vergleich ist die Amplitude von Mu in KCl eingezeichnet.

onsfrequenzen der beiden Zustände ist ($\Lambda > |\nu_{12,34}^I - \nu_{12,34}^{II}|$). Die Anpassung der obigen Funktion an die experimentellen Daten ergibt $E_a = 10(2) \text{ meV}$ und $\Lambda_\infty = 1.04(25) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Die durchgezogene Linie in Bild 26 zeigt die mit diesen Werten erwartete Relaxationsrate von Mu^I . Die schlechte Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen kommt vielleicht daher, dass die Voraussetzung des reinen Arrheniusgesetzes (Gleichung 41) unkorrekt ist, oder dass andere Mechanismen die Depolarisierung erhöhen [7,8].

In KBr wurde die μ^+ -Repolarisation in einem longitudinalen Feld als Funktion des Feldes gemessen [9]. Die Polarisationskurven können unter der Annahme, dass es einen Übergang von einem kurz- zu einem langlebigen Mu-Zustand gibt, erklärt werden. Der Anfangszustand $Mu^{\sim}$, so interpretieren die Autoren, widerspiegelt die frühe μ^+ -Geschichte in der Thermalisationsspur. Die Gruppe fand, dass der HF-Parameter von $Mu^{\sim}$ gegenüber Mu leicht reduziert ist. Ein genauer Wert wird nicht angegeben.



Figur 26: Die Relaxationsraten der Mu-Zustände in KBr und KCl als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie zeigt die erwartete Mu^I -Relaxationsrate eines im Text besprochenen und an die beobachtete Mu^{II} -Amplitude angepassten Übergangmodells.

Ein ähnliches Mu-Verhalten wurde in KCl beobachtet [9]. Die Messungen zeigen, dass der Anfangszustand eine maximale Bildungswahrscheinlichkeit bei etwa 100 K hat. Dieser Tatbestand könnte zum Beispiel im Rahmen einer Diplomarbeit weiter untersucht werden.

Wie aus Figur 25 hervorgeht, nimmt die Müonium-Amplitude in KCl mit steigender Temperatur zu [41], ohne dass sich die Müon-Amplitude verändern würde. Es ist dies ein zweites mögliches Indiz, dass es auch in KCl einen thermisch aktivierten Müoniumübergang von einem Zustand I zu einem Zustand II geben kann. Der Anfangszustand kann entweder ein zweites Müonium-Zentrum oder ein diamagnetischer Müon-Zustand sein. Die zweite Möglichkeit entspricht der beobachteten thermischen Müoniumformation in Al_2O_3 und NaF [10].

Die Annahme, dass es für Müonium in KBr und KCl einen metastabilen angeregten Vibrationszustand gibt, ist eine weitere Möglichkeit, den Anfangszustand (Mu^I) zu erklären. Die mit einem einfachen Modell berechnete HF-Frequenz dieses angeregten Zentrums stimmt mit der experimentell gemessenen HF-Frequenz des Mu^I_{KBr} -Zustandes innerhalb des Fehlers überein. Kapitel 7.4 behandelte diesen Punkt ausführlich.

Um ein Mu-Atom im angeregten Vibrationszustand beobachten zu können, muss dieser eine Lebensdauer $\tau > 1/\lambda_{Mu} \simeq 20\text{ns}$ haben. Die Übergangsrate R vom angeregten Zustand in den Grundzustand kann nur sehr grob abgeschätzt werden:

Der angeregte Vibrationszustand des eindimensionalen harmonischen Oszillators wird für die Kraftkonstante f mit der Wellenfunktion ψ_1 und der Grundzustand mit ψ_0 beschrieben.

$$\psi_1(x) = \sqrt{2}\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\gamma x^2/2} \quad (42)$$

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\gamma x^2/2}$$

$$\gamma = \frac{m_{Mu}\omega_{Mu}}{\hbar} = \frac{\sqrt{f} m_{Mu}}{\hbar}$$

In einem ungestörten Potential ist der angeregte Zustand stabil. Durch ein Störpotential $V' = x V_0 \cos \omega t$ wird der Übergang $\psi_1 \rightarrow \psi_0$ und die Emission eines Phonons der Energie $\hbar \omega$ induziert. Die Kreisfrequenz ω des Störpotentials hat dabei der Energiedifferenz der beiden Zustände $E_1 - E_0 = \hbar \omega$ zu entsprechen. Da wir ein harmonisches Potential betrachten, ist ω gleichzeitig auch die Vibrationsfrequenz des Mu-Atoms. Bei tiefen Temperaturen wird der angeregte Vibrationszustand durch die Phononen weniger stark gestört als bei hohen Temperaturen. Der angeregte Zustand ist deshalb bei tiefen Temperaturen stabiler. Dies erklärt, weshalb man Mu^I nur bei tiefen Temperaturen beobachten kann.

Die Übergangsrate der induzierten Phononen-Emission kann wie folgt geschrieben werden [49]:

$$R = \frac{1}{6} \frac{\pi}{\hbar^2} \rho(\omega) V_0^2 |D_1|^2 \quad (43)$$

D_1 ist das Dipolmoment des Störpotentials:

$$D_{1,0} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 x \psi_0 dx = \sqrt{\frac{1}{2\gamma}} \quad (44)$$

Die Amplitude V_0 des Störpotentials kann abgeschätzt werden:

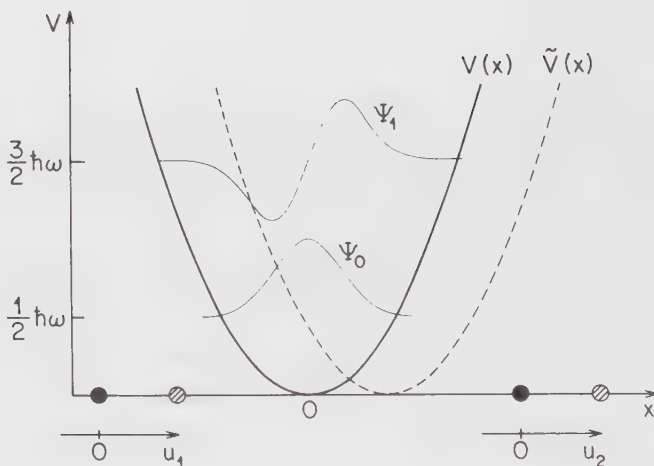
In Bild 27 ist das eindimensionale harmonische Vibrationspotential $V = (f/2)x^2$ des Mu-Atoms zwischen zwei benachbarten Gitteratomen eingezeichnet. Für transversale und akustische Phononen ist die durch die Gitterschwingung der Kreisfrequenz ω bedingte Auslenkung u der Atome:

$$u_1 \simeq u_2 = u_0 \cos \omega t$$

Die Amplitude u_0 der Auslenkung ist [34]:

$$u_0^2 = \frac{4(n + 1/2)\hbar}{3M\omega}$$

n ist die Zahl der Phononen der Frequenz ω , M die Masse des untersuchten Kristalls. Für tiefe Temperaturen ist nach der Bose-Einstein-Statistik $n=0$. Das gestörte Potential $\tilde{V} = f/2(x - u)^2$ ist



Figur 27: Das gestörte Vibrationspotential

gegenüber dem ungestörten Potential um die Strecke u verschoben. Für kleine Auslenkungen gilt näherungsweise $\tilde{V} \simeq \frac{f}{2}x^2 - fux$. Für das Störpotential folgt:

$$V' = xV_0 \cos \omega t = -fxu_0 \cos \omega t$$

und

$$V_0 = -fu_0$$

$\rho(\omega)$ ist die frequenzabhängige Dichte der Phononzustände des untersuchten Kristalls. In der hier gemachten Abschätzung der Übergangsrate R ist die Bestimmung der Zustandsdichte $\rho(\omega)$ der unsicherste Faktor. Nach [26] kommen Phononenfrequenzen, die der Mu-Vibrationsfrequenz entsprechen, in KBr gar nicht vor, und es könnte $\rho = 0$ gesetzt werden. Um trotzdem eine obere Grenze zu setzen, benutzen wir ρ einer linearen Kette der Länge $L=1\text{cm}$ und der Schallgeschwindigkeit $v_g=1000\text{m/s}$. Damit wird $\rho = L/(\pi v_g) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Der Potentialparameter γ für Mu in KBr ist nicht bekannt. Wir nehmen jedoch an, dass er sich von dem in Kapitel 9.2 gefundenen

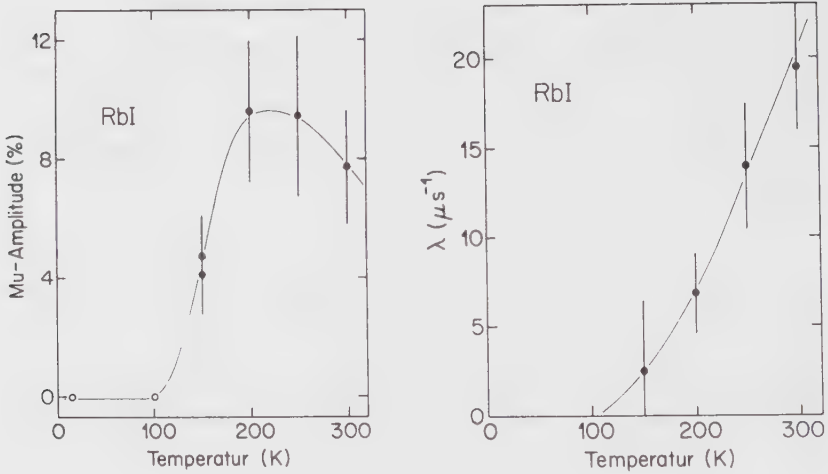
Potentialparameter für Mu in KCl nicht stark unterscheidet. Mit $\gamma_{KCl} = 4.2 \text{ \AA}^{-2}$ und einem Probevolumen von 1 cm^3 finden wir eine Übergangsrate $R \simeq 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Diese einfachen Überlegungen zeigen, dass es eventuell möglich ist, einen metastabilen angeregten Vibrationszustand zu beobachten. Das in KBr beobachtete Zentrum Mu^I kann somit ein angeregter Zustand sein.

10.2 Die $(\mu^+ \Rightarrow Mu)$ und $(Mu \Rightarrow \mu^+)$ -Übergänge

Je nach dem Temperaturbereich, bei dem Mu beobachtet werden kann, können die untersuchten Alkalihalogenide (Einkristallproben) in drei Gruppen eingeteilt werden (siehe Kapitel 7.1). RbI und RbBr sind typische Vertreter der dritten Gruppe, die Mu nur bei hohen Temperaturen zeigen. In Figur 28 sind die Amplitude und die Relaxationsrate von Mu in RbI als Funktion der Temperatur dargestellt.

Unter 100 K kann Mu in RbI nicht beobachtet werden. Über 100 K nimmt die Mu-Bildungswahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur stetig zu, über 200 K ist sie etwa konstant oder leicht abnehmend. Die Relaxationsrate nimmt auf dem ganzen Temperaturbereich über 100 K mit steigender Temperatur steil zu.

Der Verlauf der experimentell beobachteten Amplitude kann mit einer zeitlich verzögerten Mu-Bildung interpretiert werden: Der thermisch aktivierte $(\mu^+ \rightarrow Mu)$ -Übergang wird mit steigender Temperatur schneller und die Beobachtung von Mu dank der entstehenden Phasenkohärenz des μ^+ -Spins möglich. Bei 150 K gebildetes Mu ist, wie die Relaxationsrate zeigt, langlebig. Die Zunahme der Relaxationsrate widerspiegelt eine Abnahme der Mu-Lebensdauer und kann mit einem thermisch angeregten Zerfall des Mu-Atoms erklärt werden. Es stellt sich die Frage nach der Natur des Zerfallsprodukts. In KCl und KI beobachteten Nishiyama *et al.* [27] mit einer Muon-Spin-Resonanz-Methode eine Zunahme des diamagnetischen Zustandes bei steigender Temperatur. Man kann daraus schliessen, dass es einen thermisch aktivierten $(Mu \rightarrow \mu^+)$ -Übergang gibt. Weil die

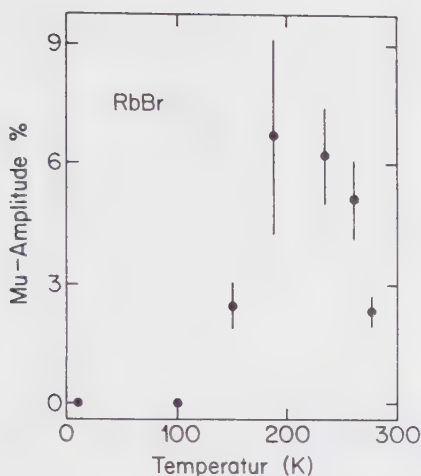


Figur 28: Die temperaturabhängige Amplitude und Relaxationsrate von Mu in RbI. RbI gehört zur Gruppe von Kristallen, die Mu nur bei hohen Temperaturen zeigen. Im linken Bild ist die durchgezogene Linie eine grafische Hilfe. Die durchgezogene Linie der Mu-Relaxation zeigt die Anpassung eines ($Mu \rightarrow \mu^+$)-Übergangsmodells, bei dem für die Übergangsrate das Arrheniusgesetz angenommen wurde.

durch den Mu-Zerfall entstandenen Müonen ausser Phase sind, kann im Müon-Spin-Rotation Experiment die Zunahme des μ^+ -Anteils in RbI nicht beobachtet werden. Für Temperaturen weit über 300 K, bei denen die Lebensdauer des Mu-Atoms sehr kurz wird ($t_{Mu} < 1/(150 \text{ MHz})$, kürzer als eine Präzessionsperiode des μ^+ -Zustandes), erwartet man jedoch auch mit der Müon-Spin-Rotation-Technik eine Zunahme der μ^+ -Rate beobachten zu können. Die Relaxationsrate von Mu in RbI entspricht der Übergangsrate ($Mu \rightarrow \mu^+$) und kann mit dem Arrheniusgesetz beschrieben werden.

$$\lambda = \lambda_0 e^{-U/kT} \quad (45)$$

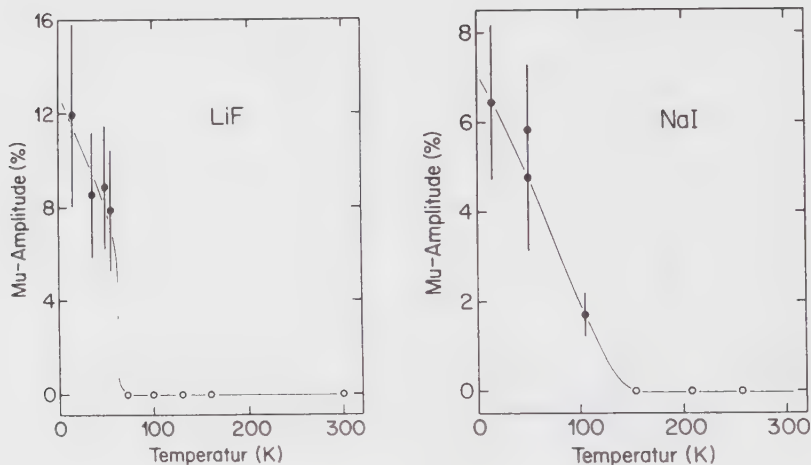
Die an die experimentellen Daten angepasste Funktion mit dem Vorfaktor $\lambda_0 = (153 \pm 100) \mu\text{s}^{-1}$ und der Aktivierungsenergie $U = (53 \pm 14) \text{ meV}$ ist in Bild 28 eingezeichnet.



Figur 29: Bildungswahrscheinlichkeit von Mu in RbBr als Funktion der Temperatur. RbBr gehört zu der Gruppe von Kristallen, die Mu nur bei hohen Temperaturen zeigen.

LiF und NaI sind typische Beispiele für Kristalle der ersten Gruppe. Wie Figur 30 zeigt, kann Mu in diesen Proben nur bis etwa 100 K beobachtet werden. Die Bildung von Mu geschieht, im Gegensatz zu den Kristallen der dritten Gruppe, auch bei tiefen Temperaturen in sehr kurzer Zeit und mit einer bei steigender Temperatur sinkenden oder konstanten Rate.

Die Abnahme der Mu-Bildungswahrscheinlichkeit in diesen Kristallen kann mit einem bei steigender Temperatur *langsamer* werdenden ($\mu^+ \rightarrow \text{Mu}$)-Übergang erklärt werden. In RbI nimmt jedoch die Rate desselben Überganges mit steigender Temperatur *zu*. Dies braucht kein Widerspruch zu sein. Auch in RbI beobachtet man bei hohen Temperaturen andeutungsweise eine Abnahme der Mu-Amplitude. Noch deutlicher zeigt Bild 29 ein solches Verhalten für Mu in RbBr. Man kann daraus schliessen, dass die Rate des ($\mu^+ \rightarrow \text{Mu}$)-Überganges, in den Alkalihalogeniden vielleicht ganz allgemein, mit steigender Temperatur erst zunimmt und bei höheren Temperaturen wieder abnimmt. Die Temperatur der maximalen Mu-



Figur 30: Die Amplituden von Mu in LiF und NaI als Funktion der Temperatur. LiF und NaI gehören zu den Kristallen, die Mu nur bei tiefen Temperaturen zeigen.

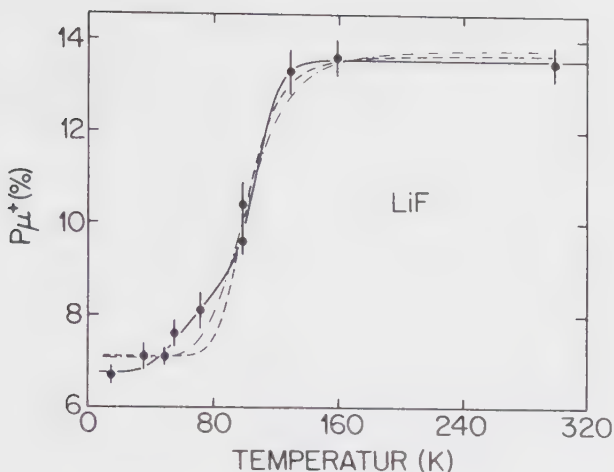
Bildungswahrscheinlichkeit liegt für RbI und RbBr bei etwa 250 K und für LiF und NaI unter 20 K.

10.2.1 Der $Mu \Rightarrow \mu^+$ Übergang in LiF und NaI

Die Polarisation des diamagnetischen Zustandes in LiF und NaI (Bild 31,32) nimmt von 15 bis 160 K markant zu und ist für die Temperaturen, bei denen Mu nicht mehr beobachtet werden kann, konstant. In LiF handelt es sich dabei vielleicht um den von Brewer *et al.* [28] beobachteten Müon-Zustand $F\mu^+F$, bei dem das Müon zwischen zwei benachbarten F-Ionen lokalisiert ist.

Die Zunahme der Amplitude kann mit zwei verschiedenen Modellen erklärt werden:

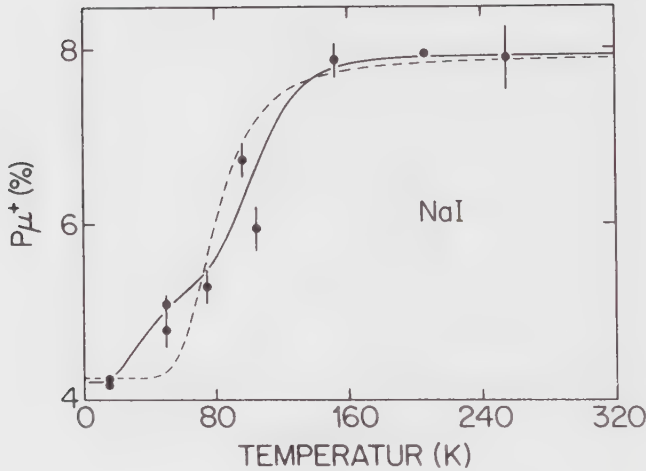
1. Im ersten Modell nehmen wir an, dass es, wie im Fall von RbI, einen thermisch aktivierten ($Mu \rightarrow \mu^+$)-Übergang gibt. Für



Figur 31: Die μ^+ -Amplitude in LiF als Funktion der Temperatur. Die Kurven sind Anpassungen dreier im Text beschriebenen Modelle an die experimentellen Daten. Die $(Mu \rightarrow \mu^+)$ -Übergangsrate wird für die gestrichelte Kurve mit dem Arrheniusgesetz beschrieben. Für die punktierte Kurve wurde eine Elektron-Spinfliprate von $\nu = 6000$ MHz angenommen. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Modells, bei dem der diamagnetische Zustand über zwei verschiedene thermisch angeregte Prozesse erreicht werden kann.

Temperaturen über 100 K ist die Lebensdauer des Mu-Zustandes so kurz, dass er nicht mehr beobachtet werden kann und die Spins der aus dem Übergang stammenden Müonen noch in Phase sind. Die Amplitude des diamagnetischen Zustandes in LiF und NaI zeigt also genau das Verhalten, welches man für RbI und RbBr über 300 K erwarten würde.

2. Für das zweite Modell nehmen wir an, dass der diamagnetische Zustand ein ionisiertes Mu-Atom Mu^+ ist, und dass die Übergangsrate $(Mu \rightarrow Mu^+)$ mit steigender Temperatur zunimmt. Einen solchen Zustand glauben W. Jacobs *et al.* [32] in mit F' -Zentren dotiertem KCl beobachtet zu haben. Dabei bildet das Müon mit den zwei an eine Cl-Leerstelle gebundenen Elektronen Mu^{2+} . Im



Figur 32: Die μ^+ -Amplitude in NaI als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Kurve zeigt die beste Anpassung des Modells bei dem der $(Mu \rightarrow \mu^+)$ -Übergang mit dem Arrheniusgesetz beschrieben wird. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Modells, bei dem der diamagnetische Zustand über zwei verschiedene Prozesse erreicht werden kann.

Gegensatz zu unserer Beobachtung nimmt die Polarisierung dieses diamagnetischen Zustandes in KCl jedoch mit zunehmender Temperatur ab! Ebenfalls existiert das bis zu hohen Temperaturen stabile Analogon H^- [48].

Der Verlauf der Amplitude des diamagnetischen Zustandes in LiF und NaI zeigt auf alle Fälle deutlich, dass es einen thermisch aktivierten Übergang mit einem diamagnetischen Endzustand (μ^+, Mu^-) geben muss. Die beobachtete diamagnetische Polarisierung P_{μ^+} besteht im allgemeinen aus einem Anteil P_1 prompter Müonen, die keinem Übergang unterworfen sind, und einem Anteil P_2 , der vom $(Mu - \mu^+)$ -Übergang stammt.

$$P_{\mu^+} \cos(\omega t - \varphi) = P_1 \cos \omega t + P_2 a_2 (\cos \omega t - \phi) \quad (46)$$

Die Amplitude der beobachteten Präzession wird somit:

$$P_{\mu^+} = \sqrt{(P_1 + P_2 a_2 \cos \phi)^2 + (P_2 a_2 \sin \phi)^2}$$

Amplitude und Phase (a_2, ϕ) der aus dem Übergang stammenden Müonpolarisation sind nach [6]:

$$a_2 \cos \phi = \frac{1}{2}(\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2)$$

$$a_2 \sin \phi = \frac{1}{4}(\sin(2\alpha_1) + \sin(2\alpha_2))$$

$$\tan \alpha_i = \frac{\omega_i + \omega_\mu}{\Lambda}$$

ω_i sind die beiden Müon-Präzessionsfrequenzen von Mu , ω_μ ist die Larmorfrequenz des freien Müons im externen Feld. Wir nehmen an, die Übergangsrate $\Lambda_{(Mu \rightarrow \mu^+)}$ gehorche dem Arrheniusgesetz (45).

Für $\Lambda \ll (\omega_i + \omega_\mu)$ ist die Präzession der einzelnen, zu verschiedenen Zeiten aus dem Übergang entstandenen Müonen ausser Phase und die μ^+ -Polarisation somit null. Nur für Übergangsraten die grösser als die Präzessionsfrequenzen ω_i sind, kann der diamagnetische Zustand beobachtet werden. In den Figur 31 und 32 sind die angepassten Amplituden für LiF und NaI eingezeichnet. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 :Aktivierungsenergie und Vorfaktor der Sprungrate für den Übergang ($Mu \rightarrow \mu^+$) in LiF und NaI.

	LiF	NaI
$\ln \Lambda_0$ [$\ln(\mu s^{-1})$]	14.4(1.8)	12.4(3)
U [meV]	44(15)	22(2)
$\Lambda(300\text{ K})$ [μs^{-1}]	$(330^{+1700}_{-110}) \cdot 10^3$	$(104 \pm 33) \cdot 10^3$

Die Anpassung ist, wie die Figuren zeigen, besonders für tiefe Temperaturen nicht optimal. Es kann angenommen werden, dass die Übergangsrate dem Arrheniusgesetz nicht genau entspricht. Es besteht kein Grund, einen temperaturabhängigen Prompt-Anteil anzunehmen. Die Übergangsraten für 300 K sind in Tabelle 10 wieder-

gegeben. Die Werte sind mit den Phononenfrequenzen verträglich und etwas grösser als die Hüpfrate von Mu in KCl (Tabelle 9).

Die Aktivierungsenergie U des $(Mu \rightarrow \mu^+)$ -Überganges in LiF und NaI stimmt mit der Aktivierungsenergie der Mu-Relaxation in RbI sehr gut überein, und die Aktivierungsenergie der Mu-Diffusion in KCl zeigt einen sehr ähnlichen Wert. Man kann deshalb vermuten, dass die *Diffusion* des Mu-Atoms den $(Mu \rightarrow \mu^+)$ -Übergang induziert.

Die Annahme, dass der diamagnetische Endzustand über *zwei* verschiedene thermisch angeregte Prozesse erreicht werden kann, ergibt eine wesentliche Verbesserung der angepassten Kurvenform. Das Arrheniusgesetz der Übergangsrate erweitern wir wie folgt:

$$\Lambda = \Lambda_0 e^{-U_1/kT} + \Lambda_\infty e^{-U_2/kT} \quad (47)$$

Die Anpassungen der diamagnetischen Amplitude P_{μ^+} an die gemessenen Werte sind für diese Übergangsrate in den Figuren 31 und 32 mit der durchgezogenen Kurve dargestellt, die Parameter sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Wieder haben die Aktivierungsenergien U_1 die Größenordnung der bei der Diffusion von Mu in KCl beobachteten Werte. U_1 stimmt auch mit der Aktivierungsenergie der Mu-Relaxation in RbI überein.

Tabelle 11 :Aktivierungsenergien und Vorfaktoren der Sprungrate (Gleichung 47) für den Übergang $(Mu \rightarrow \mu^+)$. Es wurde angenommen, dass der diamagnetische Zustand über zwei verschiedene Prozesse erreicht werden kann.

	LiF	NaI
$\ln \Lambda_0 [\ln(\mu s^{-1})]$	21(7)	15(2)
$U_1 [\text{meV}]$	112(67)	56(16)
$\ln \Lambda_\infty [\ln(\mu s^{-1})]$	10.1(8)	9.4(2)
$U_2 [\text{meV}]$	8(4)	3(1)

Dass die diamagnetische Polarisation mit der Annahme eines einfachen Arrheniusgesetzes für die Übergangsrate nur schlecht, mit

jener der Form (47) jedoch sehr gut beschrieben werden kann, hat eine Parallele mit der Diffusion von H in z.B. Nb [30]. Dort wurden für zwei Temperaturbereiche verschiedene Aktivierungsenergien gemessen. ($U_{(T>270\text{ K})}^{Nb} = 106\text{ meV}$, $U_{(T<270\text{ K})}^{Nb} = 68\text{ meV}$). Falls für die Diffusion von Mu in LiF und NaI ein ähnliches Verhalten vorliegt, und falls der ($Mu - \mu^+$)-Übergang wie vermutet durch die Mu-Diffusion induziert wird, so widerspiegelt sich das verdoppelte Arrheniusgestz auch in der Polarisation.

Die Anwendung der von Ivanter *et al.* [36] eingeführten und von Brewer *et al.* [31] und Schenk *et al.* [37] wiedergegebenen Theorie der Mu-Übergänge mit Berücksichtigung des Elektronspinfliips, ist ein dritter Versuch, die beobachtete temperaturabhängige Zunahme der diamagnetischen Polarisation in LiF und NaI zu beschreiben.

Die Spinfliplrte ν entsteht durch einen quantenmechanischen Effekt und ist somit von der Temperatur unabhängig. Wieder besteht die im Experiment beobachtete diamagnetische Polarisation P_μ aus zwei phasenverschobenen Beiträgen. Den ersten Anteil (f_1) bilden die prompten Müonen. Der Anteil f_2 besteht aus den dem ($Mu \rightarrow \mu^+$)-Übergang unterworfenen Müonen mit der Polarisation $R_\perp$.

$$P_\mu e^{-i\omega_\mu t} = f_1 e^{-i\omega_\mu t} + f_2 R_\perp e^{-i\omega_\mu t}$$

$$|P_\mu| = |f_1 + f_2 R_\perp|$$

Im transversalen ($\perp$) magnetischen Feld hat die Polarisation $R_\perp$ nach [31] die Form:

$$R_\perp = \frac{1}{1 - i\tau(A + B)B/(AB^2 - A - B)}$$

$$\tau = \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\Lambda}$$

$$A = -i\left(\frac{4\nu}{\omega_0} + \frac{1}{\tau}\right)$$

$$B = A - 2B/B_0$$

Hier ist Λ die Übergangsrate ($Mu - \mu^+$), und $B_0=1593\text{ G}$ ist das vom Müon am Ort des Elektrons ($r = a_0$) erzeugte Magnetfeld.

In der komplexen Schreibweise der Polarisation beschreibt der Real- und der Imaginärteil die Polarisation in der x- respektive in der y-Richtung. Der Müon-Strahl kommt dabei aus der x-Richtung und das externe Magnetfeld steht in der z-Richtung.

Die am besten an die experimentellen Daten angepasste Polarisation $|P_\mu|$ ist für $\nu=6000$ MHz in Figur 31 strichpunktiert eingezeichnet. Für Λ wurde wieder das einfache Arrheniusgesetz (45) vorausgesetzt. Es zeigt sich, dass mit dem zusätzlichen Parameter ν des Spinflips die Anpassung gegenüber dem ersten Modell mit Spinkonservierung nur wenig verbessert werden kann. Man kommt deshalb nicht umhin, eine kompliziertere Übergansrate in Betracht zu ziehen.

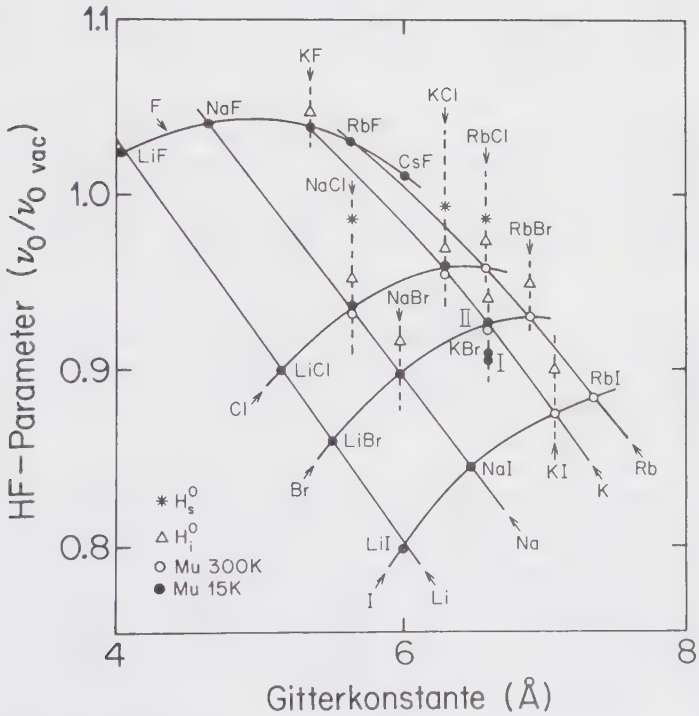
11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Müonium in den Alkalihalogeniden untersucht. Die Kerne der Alkali- und Halogenatome haben ein magnetisches Moment, das mit den implantierten Müoniumatomen wechselwirken kann. Diese sogenannte Superhyperfein-Wechselwirkung (SHF) verunmöglichte bis anhin die Beobachtung von Müonium in Kristallen die magnetische Kerne enthalten. Das Verhalten von isotropen (Mu) und anisotropen (Mu^*) Müoniumzuständen konnten deshalb vorerst nur in Isolatoren und Halbleitern die keine Kernspins enthalten untersucht werden. Mit einer speziell konstruierten Apparatur [1], die mit einem starken Magnetfeld die SHF-Wechselwirkung unterdrückt, konnte Müonium mit einer isotropen Hyperfein-Wechselwirkung in *allen* Alkalihalogeniden beobachtet werden.

Mu^* wurde in keinem der untersuchten Alkalihalogenide gefunden. Dies ist für die Kristalle der NaCl-Struktur verständlich, da sowohl die Zwischengitterplätze als auch die Leerstellen kubische Symmetrie aufweisen. Für die Verbindungen der CsCl-Struktur hat man jedoch die Existenz von Mu^* erwarten können, da es in diesen Kristallen zwei verschiedene, nicht kubische Zwischengitterplätze gibt.

Es ist wahrscheinlich die rasche Diffusion des Mu-Atoms, die die Anisotropie dieser Kristalle nicht in Erscheinung treten lässt.

Mit den μ SR-Experimenten wurden speziell die HF- und SHF-Wechselwirkung von Müonium, die Diffusion von Müonium und Übergänge zwischen verschiedenen Müon- und Müonium-Zuständen untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich Müonium in den Kristallen der NaCl-Struktur am Zwischengitterplatz befindet. Die gemessenen HF-Parameter von Müonium unterscheiden sich für alle Kristalle nur sehr wenig vom Vakuumwert (1%) und zeigen eine interessante systematische Abhängigkeit von der Gitterkonstante (Bild 33).



Figur 33: Die zum Vakuumwert normierten HF Parameter von Mu (und H) als Funktion der Gitterkonstante.

Die Größenordnung der SHF-Parameter konnte für Müonium in KCl gemessen werden. Die Diffusionsrate von Müonium in KCl wurde für verschiedene Temperaturen bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Müonium selbst bei 15 K diffundiert. Die experimentell bestimmte Höhe V_0 der Potentialbarriere zwischen Zwischengitterplätzen beträgt 415 meV. Wir stellten fest, dass Müonium diese Barriere thermisch angeregt überspringen *und* durchtunneln kann. Die aus dem Potential hergeleitete Vibrationsfrequenz von Müonium am Zwischengitterplatz beträgt $4.2 \cdot 10^{13}$ Hz.

In KBr wurden zwei verschiedene Müonium-Zustände (Mu^I , Mu^{II}), die sich in ihrer HF-Frequenz unterscheiden, gefunden. Es wurde nachgewiesen, dass es einen thermisch angeregten Übergang ($Mu^I \rightarrow Mu^{II}$) gibt. Die um 2% kleinere HF-Frequenz des Mu^I -Zustandes konnte *quantitativ* mit einem angeregten Müonium-Vibrationszustand erklärt werden.

Thermisch angeregte ($\mu^+ \rightarrow Mu$)- und ($Mu \rightarrow \mu^+$)-Übergänge konnten in mehreren Proben nachgewiesen werden. Die Experimente zeigen, dass die entsprechenden Übergangsraten in den verschiedenen Kristallen eine sehr unterschiedliche Temperaturabhängigkeit haben.

Die Ergebnisse dieser μ SR-Experimente wurden mit den untersuchten H-Zentren der Alkalihalogenide verglichen. Die in der HF- und SHF-Frequenz, sowie in der Diffusion und in der Vibrationsfrequenz beobachteten Isotopieeffekte konnten mit einem Modell *quantitativ* verstanden werden.

Eine Ausweitung der Mu-Untersuchungen auf speziell gezüchtete Alkalihalogenidkristalle mit Leerstellen könnte meines Erachtens zu weiteren wichtigen Beiträgen auf diesem Gebiet führen, da zu vermuten ist, dass sich die Mu-Atome an diesen Leerstellen aufhalten werden. Motiviert würden solche Untersuchungen durch die Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse mit der Vielzahl von untersuchten substitutionellen H_s^0 -Zentren. Von besonderem Interesse könnten ebenfalls Mu-Untersuchungen an mit F- und F'-Zentren (Anionleerstelle mit zwei gebundenen Elektronen) dotierten Alka-

lihalogenidkristallen sein. Wünschenswert wäre auch die genauere Untersuchung der Mu-Zustände in den Kristallen der CsCl-Struktur mit und ohne Leerstellen und die Erweiterung der Messungen auf Temperaturen über der Raumtemperatur.

12 Literaturverzeichnis

- [1] R.F. Kiefl, E. Holzschuh, H. Keller, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, J.W. Schneider, K.W. Blazey, S.L. Rudaz und A.B. Denison, *Phys. Rev. Lett.* 53, 90 (1984).
- [2] J. Kasai, T. Hyodo und K. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Japan* 52, 3671 (1983).
- [3] E. Holzschuh, W. Kündig und B.D. Patterson, *Helvetica Physica Acta* 54, 552, (1981).
- [4] K.W. Kehr, *Hyperfine Interactions* 17-19, 63, (1984).
- [5] A.M. Stoneham, *Hyp, Int.* 17-19, 53, (1984).
- [6] P.F. Meier, *Phys. Rev.* 25A, 1287, (1982).
- [7] E. Holzschuh, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, J.P.F. Sellschop, M.C. Stemmet und H. Appel, *Phys. Rev.* A25, 1272, (1982).
- [8] R.F. Kiefl, W. Odermatt, Hp. Baumeler, J. Felber, H. Keller, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, J.W. Schneider, K.W. Blazey, T.L. Estle und C. Schwab, *submitted to Phys. Rev. B* (1986).
- [9] R. Koch, A. Winnacker, F.N. Gygax, A. Schenck, A.J. van der Wal, *Hyperfine Interactions* 32, 511, (1986).
- [10] S. Kreitzman, J.H. Brewer und R.F. Kiefl, *in Vorbereitung*
- [11] Ch. Hoentzsch und J.M. Spaeth, *Phys. Stat. Sol. (b)* 94, 497, (1979).
- [12] J.M. Spaeth und M. Sturm, *Phys. Stat. Sol.* 42, 739, (1970).
- [13] A. Hausmann und S. Köpp, *Z. Physik* 243, 373, (1971).

- [14] E. Blaschke, H.W. Selbach und A. Hausmann, *Z. Physik* 258, 439, (1973).
- [15] J.M. Spaeth, *Zeitschrift für Physik* 192, 107-141, (1966).
- [16] H. Thomas, *Annalen der Physik* 38, 601, (1940).
- [17] J.M. Spaeth und H. Seidel, *Phys. Stat. Sol. (b)* 46, 323, (1971).
- [18] W. Hayes und W. Hodby, *Clarendon Laboratory, University of Oxford*, (1966)
- [19] G. Heder, J.M. Spaeth und A.H. Harker, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 13, 4965, (1980).
- [20] G. Lehnert und J.M. Spaeth, *Phys. Stat. Sol.* 31, 703, (1969).
- [21] Ch. Hoentzsch und J.M. Spaeth, *Phys. Stat. Sol. (b)* 88, 581, (1978).
- [22] J.M. Spaeth, *Phys. Stat. Sol.* 34, 171, (1969).
- [23] J.M. Spaeth, *Z. für Physik* 192, 107, (1966).
- [24] M. Ikeya, L.O. Schwan und T. Miki, *Solid State Communications* 27, 891, (1978).
- [25] R.F. Kiefl, B.D. Patterson, E. Holzschuh und W. Odermatt, *Hyperfine Int.* 17-19, 563-566, (1984).
- [26] R.A. Cowley, W. Cochran, B.N. Brockhouse und A.D.B. Woods, *Phys. Rev.* 131, 1030, (1963).
- [27] K. Nishiyama, Y. Morozumi, T. Suzuki und K. Nagamine, *Phys. Lett.* 111, 369, (1985).
- [28] J.H. Brewer, S.R. Kreitzman, D.R. Noakes, E.J. Ansaldo, D.R. Harshman und R. Keitel, *Submitted to Phys. Rev. B. Rapid Communications*.
- [29] Y. Morozumi, K. Nishiyama und K. Nagamine, *UT-MSL Newsletter* 5, 28, (1985).
- [30] D. Richter, *Hyperfine Interactions* 6, 193-201, (1979).

- [31] J.H. Brewer, K.M. Crowe, F.N. Gygax und A. Schenck in *Muon Physics III, Chemistry and Solids* by Vernon W. Hughes and C.S. Wu, Academic Press (1975).
- [32] W. Jacobs, H. Orth, G. zu Putlitz, W. Schäfer, J. Vetter, A. Winnacker und D. Herlach, *Z. Phys. B* 47, 95-98, (1982).
- [33] G. Schäfer, *Phys. Chem. Solids* 12, 233, (1960).
- [34] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, S.138, 5.Auflage (1980), R. Oldenburg München, Wien.
- [35] T. Mayer-Kuckuk, *Kernphysik* S.82, Teubner Stuttgart (1979).
- [36] I.G. Ivanter, E.V. Minaichev, G.G. Myasishcheva, Yu.V. Obukhov, V.S. Roganov, G.I. Savel'ev, V.P. Smilga und V.G. Firsov, *Soviet Physics JEPT* 35, 9, (1972).
- [37] A. Schenck, *Muon Spin Rotation Spectroscopie. Principles and Applications in Solid State Physics*, Adam Hilger Ltd, Bristol and Boston (1985).
- [38] J.Chappert und R.I. Grynspan, *Muons and Pions in Materials Research*, North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, (1984).
- [39] R.F. Kiefl, Hp. Baumeler, H.Keller, W. Kündig, P.F. Meier, W. Odermatt, B.D. Patterson, J.W. Schneider, T.L. Estle, S.P. Rudaz, D.P. Spencer und K.W. Blazey. *Muonium Centers in the Alkali Halides*, to be published.
- [40] J.T. Lewis, A. Lehoczy und C.V. Briscoe. *Phys. Rev.* 161, 877, (1967).
- [41] K.W. Blazey, T.L. Estle, J. Felber, E. Holzschuh, H. Keller, R.F. Kiefl, W. Kündig, P.F. Meier, W. Odermatt, B.D. Patterson, S.L. Rudaz und J.W. Schneider. *SIN-Jahresbericht* (1983).
- [42] E. Holzschuh. *Phys. Rev. B* 27, 102, (1983).
- [43] K.W. Blazey, T.L. Estle, E. Holzschuh, W. Odermatt und B.D. Patterson. *Phys. Rev. B* 27, 15, (1983).

- [44] E. Šimánek und R. Orbach. *Phys. Rev. B* 145, 191, (1966).
- [45] S.G. Sligar und H. Blum. *Phys. Rev. B* 3, 3587, (1971).
- [46] J.R. Tessman, A.H. Kahn und W. Shockley. *Phys. Rev.* 92, 890, (1953).
- [47] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Seite 85, (1980).
- [48] G. Schäfer, *Phys. Chem. Solids* 12, 233, (1960).
- [49] T.Mayer-Kuckuk, *Atomphysik. S.135*, 2.Auflage, Teubner, Stuttgart, (1980).
- [50] F.G. Mariam, W. Beer, P.R. Bolton, P.O. Egan, C.J. Gardner, V.W. Hughes, D.C. Lu, P.A. Souder, H. Orth, J. Vetter, U. Moser, G. zu Putlitz. *Phys. Rev. Lett.* 49, 993, (1982).
- [51] R.F. Kiefl, W. Odermatt, Hp. Baumeler, J. Felber, H. Keller, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, J.W. Schneider, K.W. Blazey, T.L. Estle, C. Schwab. *Phys. Rev. B* 34, 1474, (1986).
- [52] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, S.543, 5.Auflage (1980), R. Oldenburg München, Wien.
- [53] F. Kerkhoff, W. Martienssen und W.Sander, *Z. Physik* 173, 184, (1963).

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	2
2	Einführung in die μSR-Technik	4
3	Theorie des Müonium-Atoms	9
3.1	Das freie Müonium-Atom	9
3.2	Die Kern-Hyperfein-Wechselwirkung	14
4	Die μSR-Experimente	19
4.1	Die μ SR-Apparatur	19
4.2	Der Kryostat	21
4.3	Die Elektronik	23
4.4	Die Proben	24
5	Die Datenverarbeitung	25
5.1	Die Zeitauflösung und Zeiteichung	27
6	Wasserstoff-Zentren	29
6.1	Die ESR- und ENDOR-Messmethode	31
7	Die Hyperfein-Wechselwirkung	35

7.1	Beobachtete Müonium-Zustände	35
7.2	Die gemessenen HF-Frequenzen von Mu	37
7.3	Die Hyperfein-Isotopieverschiebung	41
7.4	Angeregte Vibrationszustände	46
7.5	Die Hyperfein-Wechselwirkung von Mu als Funktion der Temperatur	48
8	Die Super-Hyperfein-Wechselwirkung im Experiment	50
9	Diffusion von Müonium in KCl und RbCl	54
9.1	Linienverengung durch Bewegung	54
9.2	Die Potentialbarriere	59
9.3	Der Tunneleffekt von Mu und H in KCl	61
9.4	Ein zweites Modell	62
10	Entstehung und Zerfall von Müonium	63
10.1	Zwei Müonium Zustände in KBr und KCl	63
10.2	Die $(\mu^+ \Rightarrow Mu)$ und $(Mu \Rightarrow \mu^+)$ -Übergänge	71
10.2.1	Der $Mu \Rightarrow \mu^+$ Übergang in LiF und NaI	74
11	Zusammenfassung	80
12	Literaturverzeichnis	84

Verdankungen

Ganz besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Kündig. Er hat es mir ermöglicht, in seiner μ SR-Gruppe zu doktorieren. Meine lehrreiche Aufgabe, als Assistent in seinen Vorlesungen mitzuwirken, bleibt mir in angenehmer Erinnerung.

Meinen Kameraden und Lehrern Hugo Keller, Bruce Patterson, Rob Kiefl, Walter Odermatt, Jürg Schneider, Ilija Savić, Jaroslav Slivka und Hans Simmler sowie den Mitarbeitern der Rice University Houston und des Forschungsinstitutes der IBM Rüschlikon, Prof. Dr. T.L. Estle und Dr. K.W. Blazey, danke ich ganz herzlich für ihre freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. J.M. Spaeth von der Universität Paderborn danke ich für die anregenden Diskussionen.

Beim ganzen Team der mechanischen Werkstätte und bei Herrn Werner Deichmann von der Elektronik-Abteilung bedanke ich mich für die geleisteten Arbeiten. Sie haben mit ihren perfekten Konstruktionen den Grundstein für das Gelingen der Experimente gelegt. Ebenfalls haben sie Konstruktionsarbeiten für mich in der Funktion als Vorlesungsassistenten übernommen, wofür ich mich an dieser Stelle auch bedanken möchte.

Das Herzstück der μ SR-Apparatur ist der 1.2 T-Magnet. Die spezielle Konstruktion ist von Herrn D. George am SIN entwickelt worden. Ich danke ihm für die geleistete Arbeit.

Den Herren Tiziano Crudeli und Walter Fässler gehört mein Dank für die sorgfältig ausgearbeiteten Zeichnungen und für die stete Zuvorkommenheit, mit der sie mir unzählige persönliche Wünsche erfüllt haben.

Dem Schweizerischen Institut für Nuklearforschung danke ich, dass es uns für diese Experimente einen Müonenstrahl zur Verfügung gestellt hat.

Dem schweizerischen Nationalfonds und dem Kanton Zürich danke ich für die Anstellung und für die finanzielle Hilfe.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch all jenen danken, die während meiner ganzen Schulzeit, von den Anfängen bis zum Universitätsabschluss, an meiner Erziehung und Ausbildung mitgearbeitet haben.

Lebenslauf

Name: Hanspeter Baumeler
Bürgerort: Luzern
Geburtsort: Basel
Geburtsdatum: 2. Januar 1956

Besuchte Schulen:

1963-1969 Primarschule Luzern
1969-1972 Sekundarschule Luzern
1972-1977 Städtisches Lehrerseminar Luzern
Juni 1977 Primarlehrer-Diplom
1977-1982 Physikstudium an der Universität-Zürich
Dezember 1982 Diplom in Physik

Stellung:

1983-1987 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und
Assistent am Physik-Institut der
Universität- Zürich. Hier entstand
die Dissertation unter der Leitung
von Prof. W. Kündig.

Seit 1983 Verheiratet
Seit 4. März 1986 Vater von Rim-Yasmina

Während des Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen
bei den folgenden Dozenten:

D. Brinkmann	J. Dürst	R. Engfer
H.H. Keller	W. Kündig	V. Meyer
H. Müller	U. Niederer	G. Rasche
G. Scharf	H. Schwarz	H.H. Storrer
N. Straumann	K. Strebel	A. Thellung
P. Truöl	M. Waldmeier	F. Waldner
A. Zelenka		

